

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Compuestos de coordinación de níquel con diferente dimensionalidad
como materiales híbridos multifuncionales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

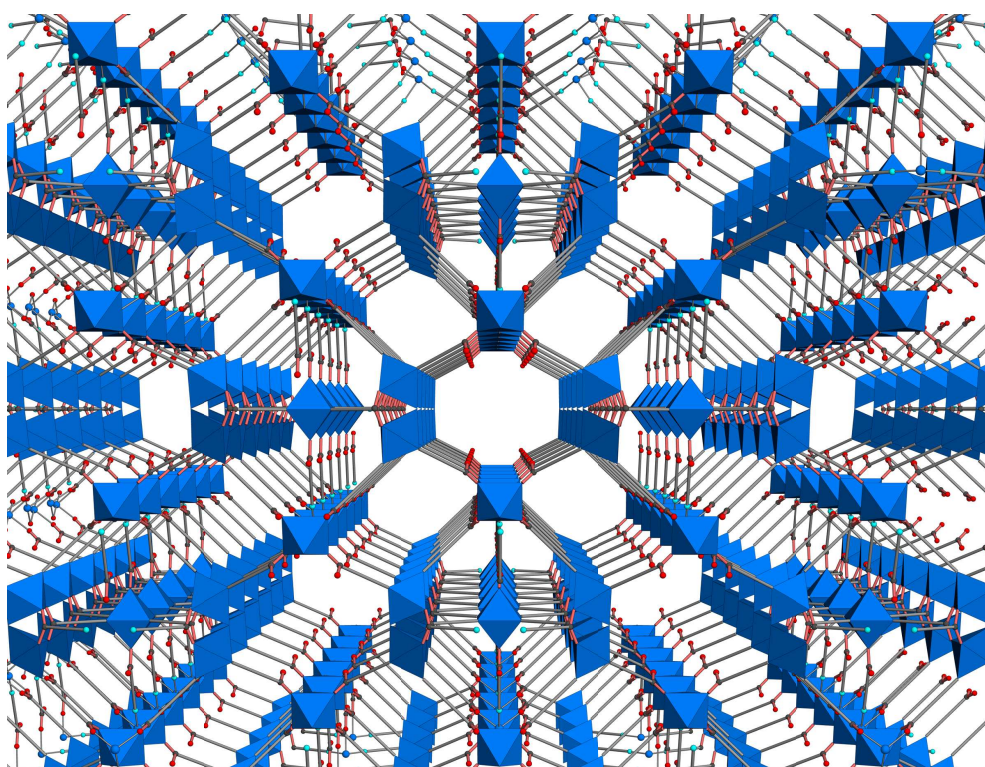
Miguel Cortijo Montes

Directores

Santiago Herrero Domínguez
Josefina Perles Hernáez

Madrid, 2014

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL CON DIFERENTE DIMENSIONALIDAD COMO MATERIALES HÍBRIDOS MULTIFUNCIONALES



Miguel Cortijo Montes

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

Madrid, 2014

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I



**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL
CON DIFERENTE DIMENSIONALIDAD COMO
MATERIALES HÍBRIDOS MULTIFUNCIONALES**

Memoria que presenta D. Miguel Cortijo Montes para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid

DIRECTORES

Dr. Santiago Herrero Domínguez

Dra. Josefina Perles Hernáez

Madrid, 2014

AGRADECIMIENTOS

Parece mentira que esto esté llegando a su fin, pero así es. Han sido cuatro años muy intensos, en los que he aprendido numerosas cosas y en los que indudablemente he madurado mucho. El balance es muy positivo y me alegro enormemente de haber realizado mi tesis doctoral en este grupo de investigación. Por todo esto, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a toda la gente que ha contribuido de una u otra manera a que esta tesis haya salido adelante. Intentaré no olvidarme de nadie pero si es así, espero que me perdone.

En primer lugar, quiero agradecer a todo el grupo de investigación la invitación brindada para formar parte de su proyecto. Muchas gracias a mis directores de tesis, los Dres. Santiago Herrero y Josefina Perles, por las numerosísimas horas que han dedicado a este trabajo. Quiero agradecer a Santi que en todo momento me haya transmitido su rigor y entusiasmo por la ciencia. Me ha enseñado lo que es la investigación y por eso le considero mi padre científico. Josefina me ha contagiado su pasión por la cristalografía, sobre la que me ha enseñado muchísimas cosas, y siempre ha estado disponible para ofrecerme sus valiosos consejos en todos los ámbitos.

Quiero reconocer el enorme trabajo llevado a cabo por el Prof. Dr. Reyes Jiménez Aparicio. Ha sido un jefe excepcional y ha trabajado incansablemente en este proyecto. No podría estar más agradecido por su labor. Muchas gracias al Dr. José Luis Priego, siempre dispuesto a colaborar y a mejorar el ya buen ambiente del grupo, y al Dr. Rodrigo González, que ha sido un excelente compañero de despacho que me ha ayudado en innumerables ocasiones. También quiero agradecer a Patricia Delgado su inestimable ayuda en el laboratorio que ha facilitado enormemente el trabajo diario. Mucho ánimo con tu tesis. No quiero olvidarme del Dr. Francisco Urbanos, con el que tuve la suerte de compartir unos meses y del que aprendí mucho. Cada vez que entramos a tu antiguo despacho nos seguimos acordando de ti.

Quiero hacer mención especial a la labor realizada por el Dr. Javier Torroba, que me ayudó muchísimo en mis inicios en el grupo. Juntos comenzamos a trabajar en esta línea de investigación, que finalmente ha dado sus frutos. Quiero agradecer también la participación que han tenido en este trabajo Belén Jerez y Paula Sánchez. Gracias a los tres y mucha suerte en vuestras carreras.

Muchas gracias también al resto de compañeros que he tenido durante este tiempo por su compañía, que ha hecho más agradable mi estancia. Gracias a la Dra. Pilar Amo, Javi, Susana, Gonzalo, Luis, Paula, Carlos, Fernando, Laura, Moisés, Óscar, Carmen, David, Inés, Javier... De todos he aprendido algo y a todos os deseo lo mejor.

Quiero agradecer a la Dra. M^a José Torralvo que me haya enseñado a medir y a interpretar las propiedades de adsorción de compuestos porosos. Gracias a la Dra. M^a Rosario Torres por su colaboración siempre que ha sido necesaria, al Dr. José Tortajada por sus cálculos DFT, al Dr. Emilio Matesanz por su resolución de estructuras cristalinas a partir de datos de rayos X de polvo y al Dr. Julio Ramírez por sus medidas de HRTEM. Junto a ellos, quiero dar las gracias a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense por su colaboración desinteresada siempre que se la he solicitado.

Me gustaría ahora recordar a todos aquellos que no han colaborado tan directamente en la tesis pero cuyo apoyo también ha sido vital. A mis amigos Ángel, Cristina, Dani, Lili, Moisés y Pablo por todas las tardes/noches de cervezas que hemos compartido. Sé que últimamente me he saltado alguna que otra pero pronto me pondré al día. A todos mis compañeros de penas y alegrías durante la licenciatura, a Gonzalo, Rodrigo, Sara, Jorge, Alberto... Os deseo mucha suerte en todo.

Finalmente, quiero dar las gracias a Carlota por quererme, apoyarme y darme fuerzas para seguir luchando. Y a mis padres, a mi hermano y a toda mi familia en general, por su apoyo incondicional en estos tiempos tan difíciles. Sin vuestra ayuda no habría podido llegar hasta aquí. Os quiero.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

2-ntc: 2-naftalenocarboxilato

2,3'-dpa: 2,3'-dipiridilamina

2,6-dmb: 2,6-dimetoxibenzoato

2,6-ndc: 2,6-naftalenodicarboxilato

3,4,5-tmb: 3,4,5-trimetoxibenzoato

3,5-dmb: 3,5-dimetoxibenzoato

4,4'-bpy: 4,4'-bipiridina

4-cpy: 4-cianopiridina

4-mb: 4-metoxibenzoato

4-pyc: 4-piridincarboxilato o isonicotinato

9-atc: 9-antracenocarboxilato

ad: Adipato

AE: Alto espín

ASAP: del inglés *Accelerated Surface Area and Porosimetry*. Área superficial acelerada y porosimetría

ATR: del inglés *Attenuated Total Reflectance*. Reflectancia total atenuada

BDDT: Brunauer, Deming, Deming y Teller

BET: Brunauer, Emmett y Teller

bpe: 1,2-bis(4-piridil)etano

bpy: 2,2'-bipiridina

BS: del inglés *Broken symmetry*. Simetría rota

btc: 1,3,5-bencenotricarboxilato

bz: benzoato

CAI: Centro de Asistencia a la Investigación

CCD: del inglés *Charge Coupled Device*. Dispositivo de carga acoplada

chdc: *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxilato

CP: del inglés *Coordination Polymer*. Polímero de coordinación

CSD: del inglés *Cambridge Structural Database*. Base de datos estructural de Cambridge

DFT: del inglés *Density Functional Theory*. Teoría del funcional de la densidad

dhbd: α,α' -dihidroxibencil-4,4'-dicarboxilato

dmf: dimetilformamida

dt: 2,6-di(p-tolil)benzoato

E. coli: *Escherichia coli*

FC: del inglés *Field Cooling*. Enfriamiento con campo magnético aplicado

FT-IR: Infrarrojo de Transformada de Fourier

fum: fumarato

H₂datc: ácido heptaciclo [8.6.6.6^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{17,22}.0^{23,28}] octacosa-3,5,7,11,13,15,17,19,21,23,25,27 n-dodecaen-1,9-dicarboxílico

hmta: hexametilentetraamina

HRTEM: del inglés *High Resolution Transmission Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

IR: infrarrojo

IUPAC: del inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

L: ligando

MALDI: del inglés *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*. Desorción/ionización láser asistida por matriz

MOF: del inglés *Metal Organic Framework*. Entramado metal-orgánico

MW: microondas

nda: 2,2'-(naftaleno-2,7-diylbis(oxi))diacetato

nt: naftaleno

ptmi: 2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido

py: piridina

pyz: pirazina

Rto.: rendimiento

SAED: del inglés *Selected Area Electron Diffraction*. Difracción de electrones de área seleccionada

SBU: del inglés *Secondary Building Unit*. Unidad secundaria de construcción

SCF: del inglés *Self-Consistent Field*. Campo autoconsistente

SCM: del inglés *Single Chain Magnet*. Imán molecular monodimensional

SEM: del inglés *Scanning Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de barrido

SQUID: del inglés *Superconducting Quantum Interference Device*. Dispositivos superconductores de interferencia cuántica

ST: solvothermal

SPT: del inglés *Standard Pressure and Temperature*. Condiciones estándar de presión y temperatura

t. a.: temperatura ambiente

t-apy: *trans*-4,4'-diazobipiridina

t-bpee: *trans*-1,2-bis(4-piridil)eteno

TEM: del inglés *Transmission Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de transmisión

thf: tetrahidrofurano

TIP: del inglés *Temperature Independent Paramagnetism*. Paramagnetismo independiente de la temperatura

tmea: *N,N,N',N'*-tetrametiletano-1,2-diamina

TOF: del inglés *Time Of Flight*. Tiempo de vuelo

tp: tereftalato o 1,4-bencenodicarboxilato

u. a.: unidades arbitrarias

UCM: Universidad Complutense de Madrid

XEDS: Del inglés *X-ray Energy-dispersive spectroscopy*. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

ZFC: del inglés *Zero Field Cooling*. Enfriamiento sin campo magnético aplicado

ZFS: del inglés *Zero Field Splitting*. Desdoblamiento a campo cero

ÍNDICE

ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN.....	9
A. COMPUESTOS DE NÍQUEL	11
B. MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	21
C. PROPIEDADES	25
2. OBJETIVOS.....	37
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	43
A. MÉTODOS DE SÍNTESIS	45
1. Síntesis solvothermal.....	45
2. Síntesis solvothermal activada por microondas	45
B. TÉCNICAS EMPLEADAS.....	45
1. Análisis elemental	45
2. Espectroscopia infrarroja.....	46
3. Espectroscopia electrónica	46
4. Espectrometría de masas	46
5. Análisis termogravimétrico	47
6. Difracción de rayos X de monocristal.....	47
7. Difracción de rayos X de polvo.....	47
8. Cálculos teóricos DFT.....	48
9. Magnetismo	48
10. Adsorción de nitrógeno	48
11. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
12. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	49
C. SÍNTESIS.....	50
1. Síntesis de compuestos moleculares.....	50
1.a. Ni(9-atc) ₂ ·2H ₂ O·EtOH (1a) y [Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂ (EtOH) ₂]·2H ₂ O (1b).....	50
1.b. [Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂ (py) ₂]·2EtOH (2) y [Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂ (4-cpy) ₂]·H ₂ O·EtOH (3) ...	51
1.c. [Ni ₂ (9-atc) ₄ (OH ₂)(py) ₄]·H ₂ O (4) y [Ni ₂ (9-atc) ₄ (OH ₂)(4-cpy) ₄]·2H ₂ O (5)	51
1.d. [Ni ₂ (9-atc) ₄ (py) ₂] (6)	52
2. Síntesis de polímeros monodimensionales.....	54
2.a. Síntesis de compuestos del tipo [Ni(O ₂ CR) ₂ (N-N) _x] (7–11)	54
2.a.1. [Ni ₂ (3,4,5-tmb) ₄ (4,4'-bpy)] (7)	54
2.a.2. [Ni ₂ (2-ntc) ₄ (4,4'-bpy)] (8).....	54
2.a.3. [Ni(9-atc) ₂ (4,4'-bpy)] (9)	54
2.a.4. [Ni(3,4,5-tmb) ₂ (<i>t</i> -bpee)] (10).....	55

2.a.5. $[\text{Ni}_2(2\text{-ntc})_4(t\text{-bpee})_2]$ (11)	55
2.b. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{tp})(\text{OH}_2)_4]$ (12).....	55
3. Síntesis de polímeros bidimensionales del tipo $[\text{NiCl}_2(\text{N}-\text{N})]$ $[\text{N}-\text{N} = \text{pyz}$ (13), 4,4'-bpy (14), <i>t</i> -apy (15), <i>t</i> -bpee (16) y bpe (17)] y del tipo $[\text{NiBr}_2(\text{N}-\text{N})]$ $[\text{N}-\text{N} = 4,4'\text{-bpy}$ (18), <i>t</i> -apy (19), <i>t</i> -bpee (20)]	57
4. Síntesis de polímeros tridimensionales	59
4.a. Síntesis de compuestos del tipo $[\text{Ni}(4\text{-pyc})_2(\text{OH}_2)_x]$ (21-23).....	59
4.a.1. $[\text{Ni}(4\text{-pyc})_2(\text{OH}_2)_4]$ (21).....	59
4.a.2. $[\text{Ni}(4\text{-pyc})_2]$ (22a).....	59
4.a.3. $[\text{Ni}(4\text{-pyc})_2]$ (22b).....	60
4.a.4. $[\text{Ni}_5(4\text{-pyc})_{10}(\text{OH}_2)_3]$ (23).....	60
4.b. Síntesis de compuestos del tipo $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH})_2(4\text{-pyc})_5]$ $[\text{O}_2\text{CR} = \text{bz}$ (24), 4-mb (25), 2,6-dmb (26), 3,5-dmb (27), 3,4,5-tmb (28)].....	62
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	63
A. COMPUESTOS MOLECULARES	65
1. Síntesis	65
2. Espectroscopia infrarroja.....	68
3. Espectroscopia electrónica	73
4. Análisis termogravimétrico	76
5. Estudio estructural por rayos X de monocristal	79
6. Difracción de rayos X de polvo.....	90
7. Magnetismo	93
B. POLÍMEROS MONODIMENSIONALES DEL TIPO $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N}-\text{N})_x]$	99
1. Síntesis	99
2. Espectroscopia infrarroja.....	101
3. Análisis termogravimétrico	104
4. Estudio estructural por rayos X de monocristal	106
5. Difracción de rayos X de polvo.....	114
6. Magnetismo y cálculos teóricos DFT con el modelo BS	116
C. POLÍMERO MONODIMENSIONAL $[\text{Ni}(\text{tp})(\text{OH}_2)_4]$.....	123
1. Síntesis	123
2. Espectroscopia infrarroja.....	123
3. Análisis termogravimétrico	124
4. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal	124
5. Difracción de rayos X de polvo.....	126
6. Magnetismo	127

D. POLÍMEROS BIDIMENSIONALES DEL TIPO $[\text{NiX}_2(\text{N-N})]$	132
1. Síntesis	132
2. Espectroscopia infrarroja.....	133
3. Análisis termogravimétrico	135
4. Estudio estructural por difracción de rayos X de polvo	137
5. Magnetismo	145
E. POLÍMEROS TRIDIMENSIONALES DEL TIPO $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2(\text{OH})_x]$.....	152
1. Síntesis	152
2. Espectroscopia infrarroja.....	155
3. Análisis termogravimétrico	158
4. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal	160
5. Difracción de rayos X de polvo.....	171
6. Magnetismo	173
7. Adsorción de nitrógeno	177
F. POLÍMEROS TRIDIMENSIONALES DEL TIPO $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH})_2(\text{4-pyc})_5]$...	181
1. Síntesis	181
2. Espectroscopia infrarroja.....	182
3. Análisis termogravimétrico	185
4. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal	187
5. Difracción de rayos X de polvo.....	191
6. Magnetismo	194
7. Adsorción de nitrógeno	200
5. CONCLUSIONES	205
6. BIBLIOGRAFÍA.....	211
7. ANEXOS	227
A. ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	229
B. ÍNDICE DE ECUACIONES.....	234
C. DATOS CRISTALOGRAFICOS Y DE REFINAMIENTO	236

ABSTRACT

Coordination chemistry has traditionally studied mainly the reactivity and properties of molecular compounds. However, in the last few decades coordination chemistry has also addressed transition metal complexes, in which the ligands link metal atoms to form an infinite array *via* coordination bonds. These compounds are commonly named in the literature coordination polymers (CPs) or metal-organic frameworks (MOFs). The former definition includes one-, two- and three-dimensional polymeric structural types whereas the latter is usually employed only for porous 3-D structures. These families of coordination compounds display fascinating properties and they usually require different synthetic strategies and characterization methods, similar to solid state inorganic compounds.

The synthesis and design of 1-D coordination compounds have been of interest for chemists, physicists, and materials scientists in general, due to their possible applications in several fields including electronics, optics or catalysis. Particularly, 1-D magnetic polymers are attractive because of their potential use as molecular-based ferromagnets. Moreover, one-dimensional compounds are the simplest extended systems that can be modelled mathematically to understand the origin of their magnetic behaviour.

2-D coordination polymers have potential applications in different areas such as electronics, gas storage, and catalysis, but they have been less studied than 1-D and 3-D compounds. Nevertheless, the similarities of 2-D CPs to graphene has promoted the study of this new class of advanced materials in the last years. Furthermore, a judicious choice of the metallic centre and ligands makes it possible to design new materials with interesting features more easily than in graphene related materials.

It is now well known that 3-D metal-organic polymeric materials frequently possess a number of interesting features such as zeolite-like catalytic, magnetic and non-linear optical properties. The porosity, large surface areas, and tunable pore sizes and topologies that they can display make them useful for different applications including adsorption, drug delivery, heterogeneous catalysis and separation processes.

Polyfunctional materials such as porous magnets are of particular interest for the design of magnetic sensors, low density magnets or air magnetic separators. However, the construction of a porous ferromagnetic MOF constitutes a huge challenge: porosity requires long connectors, whereas magnetic ordering is favoured with short distances between metal atoms. Nevertheless, MOFs show a significantly better

tunability of their structures than other well known porous solids (e. g. zeolites). A careful choice of metal nodes and linkers helps to define the framework, including shape and dimensions of the pores.

The main objective of this thesis project is the synthesis and characterization of hybrid materials with interesting magnetic, electronic or sorption properties. Particularly, our goal is the in-depth study of Ni(II) complexes of different dimensionality, from 0-D molecular structures to 3-D polymeric ones.

Nickel was selected as the metallic unit because its magnetism depends on its geometry and oxidation state. The square planar complexes of Ni(II) are diamagnetic, but the octahedral and tetrahedral Ni(II) ones are paramagnetic. Furthermore, nickel has an affordable price and, since nickel is a very versatile ion, it is an appropriate centre to obtain very different structures and properties.

Aromatic carboxylates and amines were chosen because they are suitable ligands to obtain octahedral Ni(II) paramagnetic complexes. Moreover, the carboxylate ligands were selected owing to their versatility in binding transition metals with different coordination modes: monodentate, chelate, or bridging.

The synthetic procedures were designed, whenever possible, following the Green Chemistry principles, minimizing the hazard and waste and maximizing the efficiency of the chemical procedures. Thus, conventional and microwave-assisted solvothermal one-pot syntheses were carried out. Both techniques require small amounts of solvents, which is an additional advantage, especially if they are contaminants. Microwave heating is very effective, with lower energetic consumption than other conventional methods. Moreover, this type of synthesis is usually very selective, giving rise to pure phases.

Different molecular complexes of formula Ni(9-atc)₂·2H₂O·EtOH (**1a**), [Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(EtOH)₂]·2H₂datc (**1b**), [Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(py)₂]·2EtOH (**2**), [Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(4-cpy)₂]·H₂O·EtOH (**3**), [Ni₂(9-atc)₄(OH₂)(py)₄]·H₂O (**4**), [Ni₂(9-atc)₄(OH₂)(4-cpy)₄]·2H₂O (**5**), and [Ni₂(9-atc)₄(py)₂] (**6**) (9-atc = 9-anthracenecarboxylate, py = pyridine, 4-cpy = 4-cyanopyridine) were obtained depending on the synthetic procedure. Complex **1a** is obtained in a refluxing solution. Complex **1b**, obtained from the mother liquor of **1a**, crystallizes with two molecules of a new dicarboxylic acid, H₂datc [heptaciclo (8.6.6.6^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{17,22}.0^{23,28}) octacosa-

3,5,7,11,13,15,17,19,21,23,25,27 n-dodecaene-1,9-dicarboxylic acid]. Complexes **2** and **3** are obtained by reactions at room temperature of **1** with pyridine and 4-cyanopyridine, respectively. Dimeric complexes **4** and **5** are also prepared at room temperature by reactions of **2** and **3** with dichloromethane. In contrast, **6** which shows a paddlewheel structure, is obtained by a solvothermal procedure.

A weak antiferromagnetic exchange and a zero field splitting at low temperatures are observed in **2–5**. However, a very strong antiferromagnetism is found in **6**.

Five different 1-D polymers of general formula $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N}-\text{N})_x]$: $[\text{Ni}_2(3,4,5\text{-tmb})_4(4,4'\text{-bpy})]$ (**7**), $[\text{Ni}_2(2\text{-ntc})_4(4,4'\text{-bpy})]$ (**8**), $[\text{Ni}(9\text{-atc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (**9**), $[\text{Ni}(3,4,5\text{-tmb})_2(t\text{-bpee})]$ (**10**) and $[\text{Ni}_2(2\text{-ntb})_4(t\text{-bpee})]$ (**11**) [3,4,5-tmb = 3,4,5-trimethoxybenzoate, 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine, 2-ntc = 2-naphtalenecarboxylate, *t*-bpee = *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene] have been synthesized by the reaction of a Ni(II) salt and the corresponding carboxylic acids and N–N donor ligands in solvothermal conditions. Three different structural arrangements for $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N}-\text{N})_x]$ 1-D polymers can be obtained by varying the arylcarboxylate and the bipyridine under the same conditions of temperature, time, and crystallization process and by using the same stoichiometry, solvent mixture, and concentration: paddlewheel (**7** and **8**), zigzag (**9** and **10**), and ladder chains (**11**). The stability of the paddlewheel fragment with the 4,4'-bpy ligand seems to decrease as the number of aromatic rings in the carboxylate increases. The paddlewheel structure is not formed with the less rigid *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene ligand under identical conditions.

Antiferromagnetic coupling is observed in $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N}-\text{N})_x]$ complexes. It is very different depending on the structure adopted by the compounds: very strong in **7** (paddlewheel), weak in **11** (ladder), and very weak in **9** and **10** (zigzag). Density Functional Theory (DFT) calculations using Broken Symmetry (BS) were also used to get insights into antiferromagnetic interactions in **7**.

It is also reported a 1-D CP, $[\text{Ni}(\text{tp})(\text{OH}_2)_4]$ (**12**) (tp = terephthalate), obtained at room temperature in water solution, in which there are ferromagnetic interactions through hydrogen bonds. The single crystal X-ray diffraction analysis revealed a crystal structure very similar to other previously reported compounds of the formula $[\text{Ni}(\text{dicarboxylate})(\text{OH}_2)_4]$ in which the hydrogen-bonding mediated magnetic exchange

is antiferromagnetic. A careful study of the structures showed the origin of the exceptional behaviour of compound $[\text{Ni}(\text{tp})(\text{OH}_2)_4]$. The existence of direct communication through linear hydrogen bonds between the Ni(II) ions is probably responsible for the ferromagnetic interactions.

The synthesis using solvothermal methods, characterization and properties of two series of 2-D nickel compounds with the stoichiometry $[\text{NiCl}_2(\text{N}-\text{N})]$ [$\text{N}-\text{N}$ = pyrazine (**13**), 4,4'-bipyridine (**14**), *trans*-4,4'-azopyridine (**15**), *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (**16**), and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (**17**)] and $[\text{NiBr}_2(\text{N}-\text{N})]$ [4,4'-bipyridine (**18**), *trans*-4,4'-azopyridine (**19**), and *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (**20**)] are also presented. The structure of four of these bidimensional compounds has been determined using *ab-initio* X-ray powder diffraction methods. The bromido derivatives only display weak antiferromagnetic interactions but the magnetic studies carried out on the chlorido complexes show the presence of ferro- and antiferromagnetic interactions with a metamagnetic behaviour. This study demonstrates that the magnetic properties of these nickel compounds can be modulated changing the distance between the *N*-donor atoms of the bidentate ligands.

In this work it is also presented the synthesis and properties of several Ni(II) isonicotinate complexes with a polymeric 3-D structure. The coordination versatility in the isonicotinate ligand gives rise to several related compounds with similar composition that display a variety of structures and, as a consequence of this structural diversity, different properties. Several of these magnetic porous materials could be promising for gas adsorption and storage systems. The molecular complex $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2(\text{OH}_2)_4]$ (**21**) (4-pyc = 4-pyridinecarboxylate or isonicotinate) can be transformed reversibly in the MOFs $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2]$ (**22a** and **22b**) and $[\text{Ni}_5(\text{4-pyc})_{10}(\text{OH}_2)_3]$ (**23**). Complexes **22b** and **23** have a microporous structure displaying cylindrical channels of a diameter of 0.85 nm and 0.90 nm, respectively. The BET and Langmuir surface areas are 178 and 185 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in **22b** and 995 and 982 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in **23**. Magnetic data of **21–23** are consistent with the presence of a small antiferromagnetic coupling among the different nickel atoms.

In addition, it is described the synthesis, characterization and properties of five other Ni(II) MOFs with formula $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH}_2)_3(\text{4-pyc})_5]$ (O_2CR = benzoate (**24**), 4-methoxybenzoate (**25**), 2,6-dimethoxybenzoate (**26**), 3,5-dimethoxybenzoate, 3,4,5-trimethoxybenzoate (**28**)). These compounds show the same overall basic structure but

small structural differences in the series give rise to a gradual variation on their properties. Surface areas are higher in the compounds with zero (**24**), one (**25**), or two methoxy groups in *ortho* position (**26**), with BET and Langmuir areas in the range of 467–491 m²·g⁻¹.

More interesting is how these subtle differences, far from the cluster core, can affect significantly their magnetic behaviour. The magnetic properties, that also depend on the arylcarboxylate ligands, vary from compound **24**, with only antiferromagnetic interactions, to compound **28**, that shows a spin glass behaviour ($T_g = 15$ K). Although spin glass behaviour has been described for several MOFs, here we study how this phenomenon varies along the series in the order **24**, **26**, **27**, **25**, and **28**.

As a result of this project, the following papers have been published or are under preparation:

- Cortijo, M.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Torralvo, M. J.; Torroba, J. *Hybrid polyfunctional systems based on nickel(II) isonicotinate*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2580.
- Cortijo, M.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Matesanz, E. *Modulation of the magnetic properties of two-dimensional compounds [NiX₂(N–N)] by tailoring their crystal structure*, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7087.
- Cortijo, M.; González-Prieto, R.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Sánchez-Rivera, P. *A Ni(II) one-dimensional coordination polymer exhibiting ferromagnetic interactions through hydrogen bonds*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5523.
- Cortijo, M.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Torroba, J. *Tuning of Adsorption and Magnetic Properties in a Series of Self-templated Isostructural Ni(II) MOFs*, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 716.
- Cortijo, M.; Herrero, S.; Jerez, B.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Torroba, J.; Tortajada J. *One-Dimensional [Ni(O₂CR)₂(N–N)_x] Polymers: Structural, Magnetic, and DFT Studies*, *ChemPlusChem* **2014**, DOI: 10.1002/cplu.201402005.
- Cortijo, M.; Delgado-Martínez, P.; González-Prieto, R.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Torres, M. R. *Microwave and solvothermal methods for the synthesis of paddlewheel compounds*, under preparation.

1. INTRODUCCIÓN

A. COMPUESTOS DE NÍQUEL

El níquel fue descubierto por Axel Fredrik Cronstedt en 1751, cuando intentaba obtener cobre de un mineral verde extraído de unas minas en Helsingland, Suecia. La abundancia estimada de este metal de transición en la corteza terrestre es del 0.016% (*Wilkinson et al. 1987*) y está bastante distribuido por la corteza terrestre en forma de sulfuros, arseniuros y silicatos. En su estado elemental el níquel es un metal blanco plateado que forma una red cúbica centrada en las caras. Es duro pero frágil, presenta conductividades térmica y eléctrica de aproximadamente el 15% de las de la plata y es ferromagnético. El metal finamente dividido reacciona con el aire y puede llegar a ser pirofórico.

Se han encontrado compuestos de níquel con estados de oxidación formal del metal que van desde 0 a +4 (*Cotton et al. 1999 a*). Sin embargo, en la mayoría de los complejos de níquel su estado de oxidación es +2 y su configuración electrónica más estable es $[\text{Ar}]3d^8$. Salvo excepciones, el índice de coordinación de los complejos de níquel es cuatro, cinco o seis. Las geometrías octaédricas y plano cuadradas son las más frecuentes, aunque también son usuales geometrías tetraédrica, bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada.

La mayoría de los complejos tetracoordinados de Ni(II) son plano cuadrados y diamagnéticos, de colores rojos o amarillos. Los complejos tetraédricos son menos frecuentes pero se pueden obtener con ligandos halogenuro o con ligandos suficientemente grandes como para hacer estéricamente desfavorable la formación de entornos de coordinación planos. Los compuestos con geometría tetraédrica presentan colores verdes o azules y son paramagnéticos.

El índice de coordinación cinco da lugar a geometrías de bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada. En este caso, el estado electrónico puede ser singlete con todos los electrones apareados o triplete con dos electrones desapareados. En general, el estado singlete se obtiene con ligandos con átomos dadores de baja electronegatividad como C, P y As mientras que el estado triplete se favorece con ligandos con átomos dadores más electronegativos como N y O.

Los complejos octaédricos de níquel se obtienen fácilmente con ligandos *N*-dadores y *O*-dadores como los usados en esta tesis doctoral, formando especies paramagnéticas con dos electrones desapareados, de colores verdosos o azulados.

A continuación, se describen algunos antecedentes y aplicaciones de compuestos de coordinación de níquel con estructuras similares a las presentadas en este trabajo.

1. Complejos moleculares

1.a. Compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{OH}_2)_2\text{L}_2]$

Los compuestos moleculares de níquel de tipo *trans,trans,trans*- $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{OH}_2)_2\text{L}_2]$ son útiles como modelos para estudiar el mecanismo de acción de la enzima *Escherichia coli* glioxalasa I. La estructura del centro activo de dicha enzima (He et al. 2000) y la de los compuestos usados como modelos se muestran en la figura 1.1. Ambas están formadas por un átomo de níquel con un entorno de coordinación octaédrico NiN_2O_4 formado por dos ligandos carboxilato, dos moléculas de agua y dos ligandos aromáticos *N*-dadores.

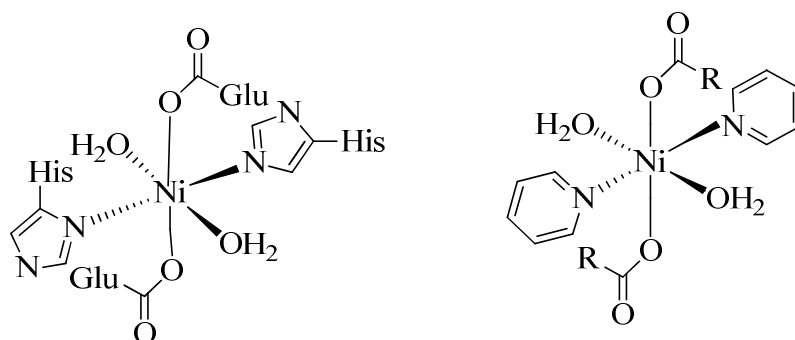


Figura 1.1. Estructura del centro activo de la enzima *E. coli* glioxalasa I (izquierda) y de un compuesto del tipo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{OH}_2)_2(\text{py})_2]$ (derecha).

La enzima *E. coli* glioxalasa I constituye el primer ejemplo conocido de una enzima con función isomerasa cuya actividad es dependiente del átomo de níquel. El sistema enzimático glioxalasa cataliza la detoxificación de 2-oxoaldehídos citotóxicos en una ruta que consta de dos etapas (Rudzka et al. 2006; Thornalley, 1990). La primera de ellas está catalizada por la glioxalasa I y consiste en la isomerización de un hemitioacetal, que se forma a partir de un 2-oxoaldehído en una etapa previa no enzimática, para dar un tioéster. Aunque esto se conoce con claridad, el papel del centro metálico de Ni(II) no está todavía definido.

En cuanto al comportamiento magnético de este tipo de compuestos, cabe destacar que este se encuentra gobernado por un desdoblamiento a campo cero a bajas temperaturas (Dojer et al. 2012; Titis et al. 2007).

1.b. Compuestos del tipo $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{OH}_2)\text{L}_4]$

Los compuestos moleculares de níquel de tipo $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{OH}_2)\text{L}_4]$ se utilizan como modelos para estudiar el mecanismo de acción de la enzima ureasa (véase, por ejemplo, *Carlsson y Nordlander, 2010; Karmakar et al. 2006 a y b; Carlsson et al. 2004; Barrios y Lippard, 1999; Volkmer et al. 1996*). Estos compuestos son excelentes candidatos para estos estudios debido a su simplicidad y similitud estructural con el centro activo de dicha enzima. La estructura del centro activo de la ureasa, que ha sido resuelta en varias ocasiones (*Karplus et al. 1997; Pearson et al. 1997; Jabri et al. 1995*), está formada por dos átomos de níquel, uno pentacoordinado y otro hexacoordinado con entornos de coordinación NiN_2O_3 y NiN_2O_4 respectivamente (figura 1.2).

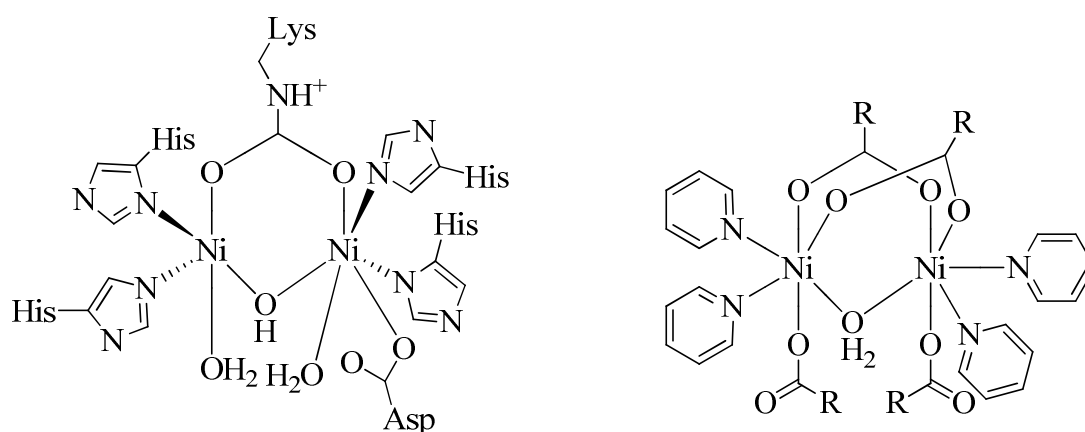


Figura 1.2. Estructura del centro activo de la enzima ureasa (izquierda) y de un compuesto del tipo $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{OH}_2)(\text{py})_4]$ (derecha).

La enzima ureasa cataliza la hidrólisis de la urea para formar iones amonio y dióxido de carbono (*Maroney et al. 1998; Halcrow y Christou, 1994*). Los estudios realizados hasta el momento están de acuerdo en que la primera etapa de este proceso consiste en la coordinación de una molécula de urea al átomo de níquel pentacoordinado. Sin embargo, existe una gran controversia en cuanto a las siguientes etapas (*Lippard, 1995*).

Si la enzima *E. coli* glioxalasa I fue el primer ejemplo de enzima con función isomerasa cuya actividad es dependiente del átomo de níquel, la enzima ureasa fue la primera enzima en general en la que se descubrió que su función es dependiente del níquel. Se encuentra en varias bacterias, hongos y plantas y se cree que puede jugar un papel importante en úlceras inducidas por algunas bacterias (*Mobley et al. 1995*).

Además, cabe destacar que los átomos de níquel de estos compuestos se encuentran débilmente acoplados antiferromagnéticamente (Clark y Wilcox, 1989).

1.c. Compuestos del tipo $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$

El intercambio magnético a través de ligandos carboxilato, como los empleados en esta tesis doctoral, es generalmente débil y antiferromagnético (Kurmo, 2009) pero también puede ser muy fuerte (Kumagai et al. 2007; Benbellat et al. 2006; Eremenko et al. 1999) e incluso ferromagnético (Gavrilenko et al. 2008; Maji et al. 2005; Tong et al. 2004) en estructuras tipo farol o *paddlewheel* (rueda de paletas) en las que los centros metálicos se encuentran unidos por cuatro puentes carboxilato (figura 1.3).

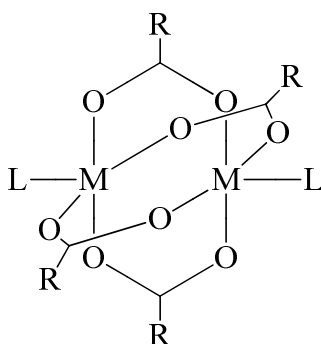


Figura 1.3. Estructura tipo *paddlewheel* con cuatro ligandos carboxilato puente.

Dentro de este tipo de compuestos existen varios ejemplos de compuestos moleculares de níquel, la mayoría de ellos con ligandos *N*-dadores aromáticos en las posiciones axiales (Panina et al. 2012; Zhu et al. 2010; Kounavi et al. 2010; Lee et al. 2002; Eremenko et al. 1999; Morooka et al. 1992; Kirillova et al. 1980). Los estudios magnéticos llevados a cabo en ellos revelan la existencia de un acoplamiento antiferromagnético muy fuerte entre los centros metálicos (Novotortsev et al. 2000; Eremenko et al. 1999). Sin embargo, aún quedan aspectos por aclarar, como el mecanismo por el que se produce el acoplamiento y el desarrollo de ecuaciones que permitan ajustar su comportamiento magnético.

2. Polímeros monodimensionales

El estudio de polímeros de coordinación monodimensionales ha sido de gran interés para químicos, físicos y científicos de materiales en los últimos años debido a su posible aplicación en diversos campos como la electrónica, la óptica o la catálisis (Leong y Vittal, 2011; Huang et al. 2001). En particular, los polímeros 1D magnéticos resultan especialmente atractivos por su uso potencial como imanes moleculares

monodimensionales o SCM (*Single Chain Magnets*) en los que se observa una magnetización que se congela a bajas temperaturas, ya que muestran una relajación magnética muy lenta (*Tangoulis et al. 2013; Ishikawa et al. 2012; Murray, 2009; Chen y Suslick, 1993*). Además, estos compuestos constituyen los sistemas poliméricos más sencillos de modelar matemáticamente lo que facilita el entendimiento de su comportamiento magnético, que luego permite aplicarlo a sistemas más complejos (*Robertson et al. 2010*).

Los polímeros monodimensionales pueden adoptar diversos ordenamientos como, por ejemplo, cadenas lineales, en zigzag o en forma de escalera (figura 1.4). La formación de una u otra estructura depende de un gran número de variables y, como consecuencia de este hecho, la predicción del resultado final es muy complicada (*Leong y Vittal, 2011*). Una estrategia posible para establecer una correlación entre la estructura y las propiedades es limitar el número de las variables experimentales. Así, se fijan parámetros como la estequiometría, el disolvente, la temperatura, el tiempo y el método de cristalización para que el tipo de ordenamiento encontrado dependa exclusivamente de los ligandos empleados como conectores.

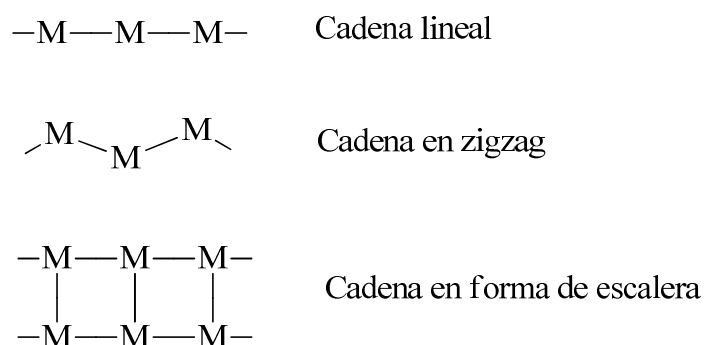


Figura 1.4. Ordenamientos encontrados en polímeros de coordinación monodimensionales.

2.a. Compuestos del tipo $[Ni(O_2CR)_2(N-N)_x]$

Las estructuras cristalinas de los polímeros $[Ni_2(\mu-O_2CCH_3)_4(hmta)]$ (*Wang et al. 2002*) y $[Ni_2(\mu-O_2CCH_3)_4(2,3'-dpa)]$ (*Zhang, 2007*) (hmta = hexametilentetraamina; 2,3'-dpa = 2,3'-dipiridilamina) constituyen los dos únicos ejemplos de estructuras de polímeros monodimensionales de níquel tipo *paddlewheel* en los que ligandos carboxilato actúan como puente. Ambos compuestos forman cadenas en zigzag ya que así lo determinan los ligandos que conectan las unidades dimetálicas (figura 1.5).

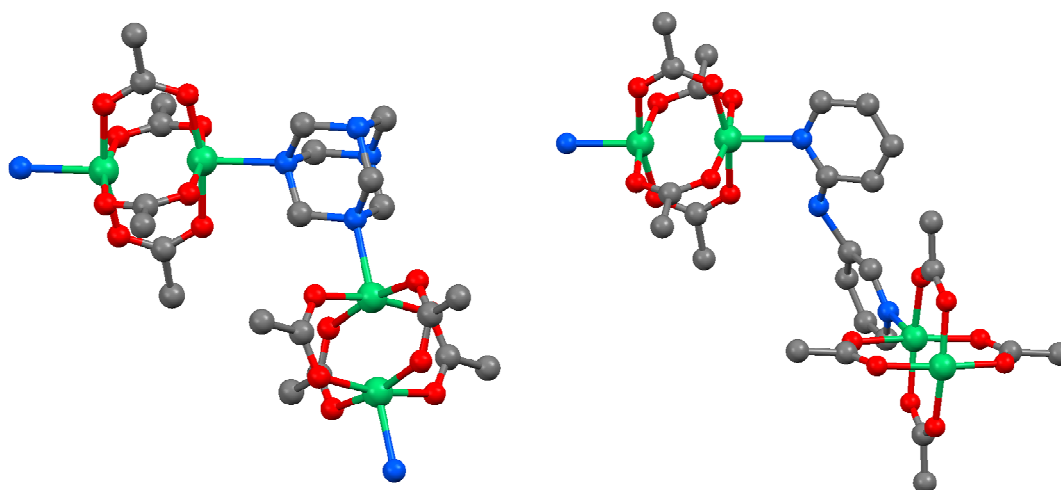


Figura 1.5. Cadenas en zigzag de los compuestos $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{hmta})]$ (izquierda) (Wang *et al.* 2002) y $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(2,3'\text{-dpa})]$ (derecha) (Zhang, 2007).

Los polímeros de coordinación de níquel de fórmula $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N-N})]$ en los que los ligandos carboxilato actúan como quelato dan lugar a estructuras monodimensionales lineales o en zigzag (figura 1.6). La obtención de un tipo de ordenamiento u otro no depende únicamente de la disposición en *cis* o *trans* de los ligandos carboxilato quelato, sino también de la geometría del ligando diamino. Así, aunque las estructuras tipo *cis* forman cadenas en zigzag (Wang *et al.* 2011; Qi *et al.* 2008), las estructuras tipo *trans* pueden dar lugar a cadenas lineales (Choi y Kwon, 2005) o en zigzag (Cai *et al.* 2003).

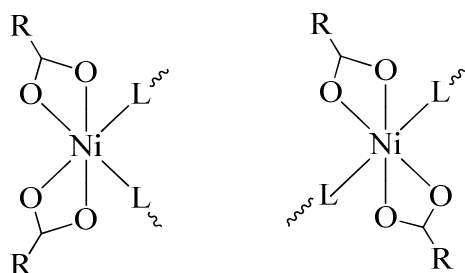


Figura 1.6. Estructuras de *cis*- $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N-N})]$ y *trans*- $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N-N})]$.

El interés de las estructuras en forma de escalera formadas por compuestos de coordinación magnéticos viene dado porque son un caso intermedio entre las redes de espín monodimensionales y las bidimensionales ya que se encuentran dos direcciones posibles para la interacción magnética dentro de la escalera.

2.b. Compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CRCO}_2)(\text{OH}_2)_4]$

En los últimos años se han obtenido varios polímeros de coordinación de fórmula general $[\text{M}(\text{O}_2\text{CRCO}_2)(\text{OH}_2)_4]$ (figura 1.7) [$\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$; $\text{O}_2\text{CRCO}_2^-$ = adipato, 1,4-ciclohexanodicarboxilato, 2,2'-(bifenil-4,4'-diylbis(oxi))diacetato, α, α' -dihidroxibenzil-4,4'-dicarboxilato y fumarato] (Bora y Das, 2012; Ma et al. 2010; Ji et al. 2010; Kurmoo et al. 2006; Chen et al. 2006 a; Konar et al. 2003; Bakalbassis et al. 2001). Dentro de estos compuestos, son de especial interés los derivados de α, α' -dihidroxibenzil-4,4'-dicarboxilato con $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$ (Ma et al. 2010) puesto que en ellos se han observado interacciones ferromagnéticas a través de los enlaces de hidrógeno.

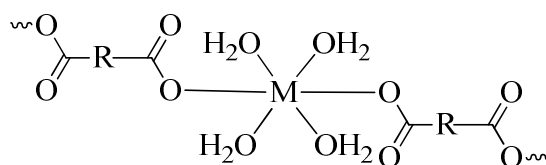


Figura 1.7. Estructura de los complejos $[\text{M}(\text{O}_2\text{CRCO}_2)(\text{OH}_2)_4]$.

Estudiar el papel que juegan los enlaces de hidrógeno en la estructura supramolecular y en las propiedades de muchos compuestos es un tema fascinante (Falvello, 2010). En particular, el estudio del intercambio magnético a través de los enlaces de hidrógeno es muy interesante en el campo del magnetismo molecular. Para estudiar este proceso se debería trabajar idealmente con materiales en los que los centros paramagnéticos se encontrasen conectados exclusivamente a través de este tipo de interacciones. Este requerimiento limita el número de compuestos apropiados para este tipo de estudios, aunque existen numerosos ejemplos de estos complejos, principalmente de $\text{Cu}(\text{II})$ (Tang et al. 2009; Okazawa e Ishida, 2009; Ray et al. 2004; Plass et al. 2001; Arulsamy et al. 1994; Muhonen, 1986; Nieuwpoort et al. 1983; Klein et al. 1982; Bertrand et al. 1976), pero también de $\text{Cr}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$ (Choi, 2010; Sun et al. 2008 y 2007; Goodson et al. 2001 y 1994; De Munno et al. 1998; Figgis et al. 1993; Bossek et al. 1990; Garge et al. 1990; Ardon et al. 1987). También se incluyen en estos estudios algunos complejos en los que hay conexión entre los centros paramagnéticos mediante enlaces covalentes, pero en los que los iones metálicos están demasiado alejados como para que exista una interacción magnética a través de los ligandos (Ma et al. 2010; Duan et al. 2009; Sieron et al. 2002; Estes y Hatfield, 1978).

Que los enlaces de hidrógeno pueden facilitar la existencia de interacciones magnéticas de largo alcance parece posible, aunque se han encontrado interacciones ferromagnéticas en muy pocas ocasiones (*Ma et al. 2010; Ray et al. 2004; Nieuwpoort et al. 1983; Klein et al. 1982*). Descifrar cuándo estas interacciones supramoleculares favorecen el ferro- o el antiferromagnetismo es todavía un reto pendiente de resolver. No obstante, se han realizado algunos avances gracias a cálculos teóricos (*Desplanches et al. 2002 a y b; Nepveu et al. 1986*).

3. Polímeros bidimensionales del tipo $[\text{NiX}_2(\text{N-N})]$

Aunque los polímeros de coordinación bidimensionales presentan aplicaciones potenciales en diferentes áreas como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la catálisis heterogénea, han sido tradicionalmente menos estudiados que los polímeros mono- y tridimensionales. Sin embargo, las semejanzas que presentan estos compuestos con el grafeno han hecho que estos materiales estén siendo muy estudiados en los últimos tiempos (*Gallego et al. 2013; Umeyama et al. 2012; Huang et al. 2012; Mas-Ballesté et al. 2011; Amo-Ochoa et al. 2010; Sakamoto et al. 2009*).

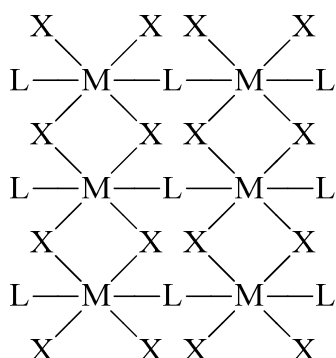


Figura 1.8. Red bidimensional de los complejos $[\text{NiX}_2(\text{N-N})]$.

Una red bidimensional sencilla de obtener es la formada por iones metálicos divalentes octaédricos junto con iones halogenuro y ligandos tipo bipyridina (figura 1.8). En los últimos años, se han estudiado las propiedades magnéticas de polímeros bidimensionales $[\text{MCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Co/Ni}$) que forman esta red, encontrándose orden magnético y transiciones metamagnéticas. En concreto, la síntesis y propiedades magnéticas del complejo de níquel se conocen desde hace ya muchos años (*Lawandy et al. 1999; Masciocchi et al. 1996; Ferraro y Davis, 1969; Musgrave y Mattson 1968*). Un estudio a baja temperatura de difracción de neutrones demostró además que los iones de níquel se encuentran acoplados ferromagnéticamente a través

de las cadenas níquel-cloruro y que las cadenas más cercanas, que pertenecen a láminas diferentes, se acoplan antiferromagnéticamente (Feyerherm *et al.* 2002).

4. Polímeros tridimensionales

El estudio de los polímeros de coordinación tridimensionales porosos o MOF (*Metal Organic Frameworks*) constituye en la actualidad uno de los retos más prometedores dentro de la ciencia de materiales (Cook *et al.* 2013; Zhou *et al.* 2012; Long y Yaghi, 2009). Durante muchos años, la fabricación de materiales porosos ordenados se basó fundamentalmente en la química de aluminosilicatos y aluminofosfatos. Aunque la química de las zeolitas continúa dando lugar a materiales interesantes (Choi *et al.* 2009), el descubrimiento de los MOF ha abierto un gran abanico de posibilidades fundamentalmente en campos como la adsorción selectiva de gases (Li *et al.* 2009), el almacenamiento de hidrógeno (Hu y Zhang, 2010; Murray *et al.* 2009), la catálisis heterogénea (Lee *et al.* 2009) o el magnetismo de sólidos porosos (Dechambenoit y Long, 2011).

La principal ventaja de los MOF frente a otros materiales porosos puramente inorgánicos es la posibilidad de diseñar las funcionalidades y tamaños de poro mediante una cuidadosa elección de los metales y ligandos empleados (Alexandrov *et al.* 2011; O'Keeffe, 2009; Yaghi y Davis, 1997). Los MOF presentan una gran capacidad para el almacenamiento de gases con áreas superficiales que pueden llegar a superar los $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Furukawa *et al.* 2010). Sin embargo, la estabilidad térmica de los MOF es baja comparada con la de las zeolitas, ya que la mayoría de las moléculas orgánicas descomponen a temperaturas inferiores a los 300°C .

Combinar porosidad y orden magnético en este tipo de materiales es un reto complicado ya que, mientras la porosidad se ve favorecida por el uso de ligandos puente largos que conecten las unidades metálicas, el intercambio magnético se ve debilitado por este factor. No obstante, las posibles aplicaciones, entre las que se incluyen sensores magnéticos, imanes de baja densidad o separación magnética de aire, hacen que el reto merezca ampliamente la pena.

Es importante destacar que, como ya se ha comentado anteriormente, la formación de imanes permanentes requiere la interacción entre los centros metálicos y esta interacción suele conseguirse mediante ligandos puente. La temperatura crítica (T_c) de ordenamiento depende de la geometría y del tipo y número de átomos que componen

este puente. Así, mientras que los puentes tipo óxido de un átomo pueden dar lugar a T_c de más de 900 K, los puentes de dos, tres y cuatro átomos hacen que las T_c no superen los 350, 50 y 2 K respectivamente (Kurmo, 2009).

Hasta el momento se han descubierto unos pocos imanes porosos, dentro de los cuales, sin duda cabe destacar a los compuestos análogos al azul de Prusia. En estos compuestos, que forman una red cúbica y cuya fórmula general es $M_x[M'(CN)_6]_y$, se han llegado a encontrar temperaturas de orden magnético por encima de la temperatura ambiente y áreas superficiales de $870 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Dechambenoit y Long, 2011; Kaye et al. 2008). Los ligandos carboxilato también son adecuados para formar este tipo de materiales, aunque las temperaturas críticas encontradas hasta el momento son bastante menores. Un ejemplo de este tipo de compuestos es la familia de complejos isoestructurales $[M_3(O_2CH)_6]$ ($M = \text{Fe, Co, Mn, Ni}$) (Wang et al. 2010, 2008, 2007 a y b, 2005 y 2004; Zhang et al. 2007; Cui et al. 2006 y 2005; Viertelhaus et al. 2005; Dybsev et al. 2004) en la que los derivados de Fe, Mn y Ni muestran un comportamiento ferrimagnético con una T_c de 16.1, 8.0 y 2.7 K, respectivamente, mientras que el compuesto de Co presenta un antiferromagnetismo cantedo con una T_c de 1.8 K.

B. MÉTODOS DE SÍNTESIS

1. Química sostenible

El gran desarrollo que ha experimentado la industria química en los últimos años ha provocado numerosos beneficios en la sociedad actual. Basta con recordar que la esperanza de vida se ha duplicado desde principios del siglo XX a principios del siglo XXI. Es indudable que a ello ha contribuido notablemente la química en sus distintas facetas, desde la síntesis de antibióticos y otros fármacos que han permitido controlar enfermedades milenarias, hasta el uso de pesticidas o fertilizantes que multiplican la producción de alimentos; aunque el uso y, sobre todo, el abuso de estas sustancias sea cada vez más cuestionado. El desarrollo de esta industria tiene como consecuencia la producción de millones de toneladas de residuos cada año. Estos residuos hacen que las noticias sobre desastres ecológicos provocados por vertidos tóxicos copen los informativos cada cierto tiempo. Esto ha generado una gran presión social sobre los gobiernos y sobre las industrias para que se minimice la producción de estos desechos. El reto está en el desarrollo de nuevos productos, procesos y servicios que consigan todos los beneficios de un desarrollo sostenible (*Clark y Macquarrie, 2002*).

La química sostenible engloba el conjunto de conocimientos, teorías y aplicaciones orientados a la prevención desde su origen de la contaminación provocada por sustancias químicas peligrosas, mediante procesos químicos limpios, seguros, menos tóxicos y menos contaminantes. Todo ello sin disminuir la aportación de la química al bienestar y al progreso tecnológico.

En las reacciones preparativas intervienen reactivos, catalizadores, un medio de reacción y, con frecuencia, disolventes u otras sustancias auxiliares. Como resultado de la reacción se obtienen los productos deseados, pero además otros productos secundarios o parte del propio reactivo de partida no convertido totalmente, lo que requiere medios de separación y purificación adicionales. Un objetivo de la química sostenible es evitar estos procesos adicionales.

Para ello, el diseño de procesos y productos no agresivos para el medio ambiente se debe realizar según los principios de la química sostenible, que se resumen a continuación:

1. Prevenir la formación de residuos.
2. Aplicar el concepto de economía atómica.

3. Utilizar metodologías que usen y generen sustancias no tóxicas.
4. Diseñar productos más seguros.
5. No utilizar sustancias auxiliares o que estas sean inocuas.
6. Mejorar la eficiencia energética.
7. Utilizar fuentes y productos de partida renovables.
8. Evitar la derivatización en síntesis.
9. Emplear reactivos catalíticos selectivos.
10. Diseñar procesos teniendo en cuenta la degradación.
11. Monitorizar en tiempo real para evitar los vertidos.
12. Minimizar los posibles accidentes.

En este contexto, la optimización de los procesos sintéticos llevados a cabo en este grupo de investigación en general, y en esta tesis doctoral en particular, se ha guiado por el cumplimiento de estos principios en la mayor medida posible. Para ello, se ha utilizado la síntesis solvothermal y la síntesis solvothermal activada por microondas.

2. Síntesis solvothermal

Para preparar los compuestos que se presentan en esta tesis doctoral se ha empleado, entre otros métodos, la síntesis solvothermal, que es aquella que se realiza en disolución a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente. Así, se alcanzan presiones que pueden llegar hasta los 15 bares, por lo que es necesario utilizar autoclaves que soporten las condiciones de reacción y eviten la evaporación de los componentes volátiles de la mezcla. La presión en el interior es autógena ya que se genera por la existencia de un equilibrio entre el disolvente en fase gaseosa y en fase líquida. El valor de la presión obtenida depende tanto del volumen del recipiente y de la temperatura empleada como de la naturaleza y la cantidad de disolvente.

Los factores que intervienen en un proceso solvothermal son diversos. La temperatura desempeña un papel crucial en la cinética de reacción y en la estabilidad termodinámica del producto formado. La presión juega también un papel fundamental en la estabilidad termodinámica de la fase formada y se puede observar, por ejemplo, que suelen obtenerse fases más densas a presiones más elevadas. Además, generar una presión superior a la atmosférica es esencial en este método ya que la solubilidad de

cualquier compuesto aumenta considerablemente al elevar la presión a una temperatura dada. De esta manera se pueden obtener monocristales de compuestos que en otras condiciones precipitan inmediatamente en el medio de reacción. El tiempo de reacción es también un parámetro muy importante. Tiempos de reacción cortos permiten la formación de las fases cinéticamente favorecidas mientras que tiempos largos ayudan a la formación del producto con mayor estabilidad termodinámica. Por otro lado, la velocidad de enfriamiento una vez finalizada la reacción puede ser clave en la obtención de fases con una mayor cristalinidad. La existencia de un gran número de variables hace que resulte esencial un control minucioso para poder obtener el producto deseado. El estudio de la incidencia de todas estas variables puede llevar meses en algunas ocasiones, ya que pequeñas variaciones en las condiciones de reacción pueden dar lugar a productos diferentes o a la obtención de mezclas.

La síntesis solvotermal, que lleva ya muchos años utilizándose en la preparación de materiales inorgánicos porosos como aluminosilicatos y aluminofosfatos, es también una herramienta muy útil en la preparación de compuestos de coordinación. De hecho, la mayoría de las estructuras cristalinas de polímeros de coordinación se han obtenido por esta vía. La utilización de este método muestra algunas características muy deseables. En general, da lugar a reacciones limpias y que cumplen el principio de economía atómica, ya que se trata de reacciones en un paso. Además, los compuestos preparados suelen ser muy estables y en muchas ocasiones estos se obtienen en forma de monocristales, lo que permite su caracterización por difracción de rayos X de monocristal.

3. Síntesis solvotermal asistida por microondas

El calentamiento por microondas fue descubierto en 1946 por Percy. L. Spencer cuando trabajaba en el desarrollo de la tecnología de los radares en la compañía estadounidense Raytheon. Lo que puso en alerta a Spencer para realizar este descubrimiento fue el hecho de que, tras un experimento con radiación microondas, una chocolatina que llevaba en su bolsillo se había derretido. Ante este suceso, comenzó a experimentar con diversos alimentos y comprobó que las microondas los cocinaban de forma más rápida que el calentamiento convencional. Poco tiempo después, ya en el año 1947, el primer microondas comercial estaba listo para salir al mercado.

La radiación microondas es una radiación poco energética, compuesta por ondas electromagnéticas con una longitud de onda grande, de entre 1 m y 1 mm y unas

frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz. Puede parecer sorprendente que una radiación tan poco energética produzca un calentamiento tan eficaz. Sin embargo, el calentamiento está provocado por el hecho de que cuando el agua, u otras moléculas que poseen un momento dieléctrico, se encuentran en un campo eléctrico alterno como el de las microondas, rotan continuamente para alinearse con el campo, generando calor por la fricción entre ellas. De esta manera se produce un calentamiento mucho más rápido y eficaz que el convencional, ya que se genera directamente en el seno de la reacción en lugar de llegar al mismo por mecanismos de conducción o convección.

La aplicación del microondas en la síntesis química ha sido desarrollada principalmente por la industria farmacéutica. Así, una gran variedad de compuestos orgánicos han sido sintetizados de esta manera (*Kappe et al. 2008; Tierney y Lidström, 2005; Loupy, 2002*).

La aplicación de este método a la síntesis de compuestos de coordinación permite a menudo obtener los compuestos en un paso con una gran eficacia energética. Las reacciones suelen ser bastante selectivas y con altos rendimientos. La utilización de agua como disolvente ofrece con frecuencia buenos resultados y, aun cuando es necesario emplear otro disolvente, con unos pocos mililitros es suficiente, con lo que el gasto en disolventes tóxicos se reduce notablemente (*Herrero et al. 2011 y 2010*).

Para preparar los compuestos presentados en esta tesis doctoral se ha utilizado un horno microondas en el que la síntesis se realiza en un recipiente cerrado. Es decir, se ha realizado una síntesis solvothermal activada por microondas, en la que se obtienen los beneficios de ambos métodos.

C. PROPIEDADES

1. Magnetismo

El estudio del magnetismo molecular se basa en la medida de la magnetización macroscópica que aparece al aplicar un campo magnético a un compuesto paramagnético. Esta magnetización se mide, bien como función de la temperatura a un campo magnético fijo o como función del campo magnético aplicado a una temperatura fija. De estas medidas es posible obtener una información detallada de la estructura electrónica, la cual está relacionada con la geometría y el estado de oxidación del metal (*Robertson et al. 2010; Kahn, 1993; Carling, 1986; Mabbs y Machin, 1973*).

1.a. Contribución orbital y desdoblamiento a campo cero

Como es conocido, además de la contribución al momento magnético del momento angular de espín de los electrones, también existe una potencial contribución del momento angular orbital, debida al movimiento de los electrones cerca del núcleo.

El estado fundamental del níquel(II) en un entorno octaédrico es $^3A_{2g}$ y en principio, se espera que los iones con términos fundamentales *A* o *E* tengan un comportamiento dominado solo por el espín. Sin embargo, los complejos octaédricos de níquel(II) obtenidos en esta tesis doctoral, presentan un valor de *g* aproximadamente de 2.2. Este valor, ligeramente superior a 2, da un momento magnético a temperatura ambiente mayor de $2.83 \mu_B$, que es el esperado para una contribución solo del momento angular de espín. Esto se debe a que, en un complejo octaédrico de níquel(II), el primer estado excitado es $^3T_{2g}$, que tiene contribución orbital y el mismo valor de multiplicidad de espín que $^3A_{2g}$ por lo que ambos estados se pueden mezclar, dando una componente orbital al momento magnético. Aún así, el acoplamiento espín-orbita es más fuerte en complejos de la segunda o tercera serie de transición y mucho más importante aún en complejos de tierras raras.

La anisotropía de ciertas especies químicas, como la que se observa en los compuestos de Ni(II), cuya constante giromagnética (*g*) es distinta en las diferentes direcciones del espacio, origina un cierto desdoblamiento de los niveles de energía en ausencia de un campo magnético externo. Este fenómeno es conocido como desdoblamiento a campo cero o ZFS (*Zero Field Splitting*) y provoca una caída en el valor de χT o de $\mu_{ef.}$ a bajas temperaturas.

1.b. Ecuaciones de van Vleck, Bleaney-Bowers y aproximación del campo molecular

Para obtener expresiones que calculen la susceptibilidad magnética como función de la temperatura en sistemas con interacciones de intercambio y/o desdoblamiento a campo cero, es necesario recurrir a la estadística de Boltzmann.

Así, para un ion metálico en un complejo se puede calcular la población de los distintos niveles de energía en función de la temperatura y sumar cada contribución para así obtener expresiones que den el valor de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en todos los casos. Esto se consigue con la llamada ecuación de van Vleck (ecuación 1.1), derivada del hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (*Kahn, 1993*).

$$\chi = \frac{N \sum_n \left[\frac{(E_n^{(1)})^2}{KT} - 2E_n^{(2)} \right] e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{KT} \right)}}{\sum_n e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{KT} \right)}} \quad (\text{ecuación 1.1})$$

(donde K es la constante de Boltzmann)

Esta ecuación expresa la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura como función de varios términos $E_n^{(i)}$, asumiendo dos simplificaciones importantes:

1. La energía del sistema puede expresarse como una expansión de potencias donde los términos $E_n^{(0)}$ representan la energía de cada nivel n de espín antes de aplicar un campo magnético y los términos $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los términos Zeeman de primer y segundo orden que cuantifican la respuesta de primer y segundo orden del sistema al campo magnético (ecuación 1.2). Los términos exponenciales de la ecuación de van Vleck representan la población relativa de cada nivel como función de la temperatura.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots \quad (\text{ecuación 1.2})$$

(donde H es el campo aplicado)

2. La susceptibilidad es independiente del campo magnético. Por lo tanto, la expresión es válida solo para sistemas magnéticamente diluidos.

En compuestos mononucleares anisotrópicos que muestran desdoblamiento a campo cero, cuando se aplica un campo magnético en una dirección, z por ejemplo, se produce un desdoblamiento en los niveles de energía, cuyas energías, incorporadas a la ecuación de van Vleck dan lugar a una susceptibilidad paralela. Ahora bien, en una distribución al azar de cristales, el campo magnético no es paralelo al eje z en todos ellos, por lo que habrá que considerar también las componentes x e y de la susceptibilidad, es decir la susceptibilidad perpendicular. Así, las expresiones obtenidas con la ecuación de van Vleck para un sistema con $S = 1$ y desdoblamiento a campo cero son las siguientes (ecuación 1.3) (O'Connor, 1982):

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{e^{-D/kT}}{1+2e^{-D/kT}} \right); \chi_{\perp} = \frac{2Ng^2\beta^2}{D} \left(\frac{1-e^{-D/kT}}{1+2e^{-D/kT}} \right) \quad (\text{ecuación 1.3})$$

(donde N es el número de Avogadro, g la constante giromagnética, β el magnetón de Bohr y D el desdoblamiento a campo cero)

Como los datos de susceptibilidad magnética se toman generalmente en muestras policristalinas, es necesario combinar ambas expresiones de la siguiente manera:

$$\chi_M = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (\text{ecuación 1.4})$$

En sistemas formados por moléculas compuestas por dos centros magnéticos independientes el momento magnético de espín a temperatura ambiente se estima con la ecuación 1.5:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1)} \quad (\text{ecuación 1.5})$$

En compuestos dímeros con espín $S = 1/2$, la existencia de interacciones de intercambio (J) se puede estimar a partir del hamiltoniano $\mathbf{H} = -2JS_1S_2$ utilizando la ecuación de Bleaney-Bowers (Kahn, 1993). De manera análoga pueden derivarse expresiones para dímeros con distinto valor de espín. Así, para los compuestos de níquel estudiados en esta tesis doctoral, donde $S_A = S_B = 1$, la expresión es la siguiente:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{1+5e^{4J/kT}}{3+5e^{4J/kT} + e^{-2J/kT}} \right) \quad (\text{ecuación 1.6})$$

Si se tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero, la ecuación queda de la siguiente manera (Prushan et al. 2007):

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{24e^{(4J-2D)/kT} + 6e^{(4J+D)/kT} + 6e^{-(2J+\frac{1}{3}D)/kT}}{2e^{(4J-2D)/kT} + 2e^{(4J+D)/kT} + e^{(4J+2D)/kT} + 2e^{-(2J+\frac{1}{3}D)/kT} + e^{-(2J-\frac{2}{3}D)/kT} + 1} \right]$$

(ecuación 1.7)

Cuando en los compuestos, además de interacciones intramoleculares (J) se producen interacciones intermoleculares de menor intensidad (J'), estas se pueden estimar a través de la aproximación del campo molecular (ecuación 1.8) (O'Connor, 1982), utilizando el valor de susceptibilidad anteriormente calculado con la ecuación 1.3-1.4, 1.6 o 1.7.

$$\chi_M = \frac{\chi}{1 - \chi \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2} \right)} \quad \text{(ecuación 1.8)}$$

En sistemas más complejos, formados por moléculas compuestas por más de dos centros magnéticos, hay que desarrollar las ecuaciones que correspondan en función de las interacciones magnéticas que puedan producirse y los espines de los iones metálicos a partir del hamiltoniano $H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j$.

1.c. Interacciones magnéticas encontradas en sistemas mono-, bi- y tridimensionales

Antes de seguir, es importante remarcar la diferencia entre un polímero mono-, bi- o tridimensional desde el punto de vista magnético. Así, por ejemplo, los centros metálicos de un polímero de coordinación pueden establecer interacciones magnéticas con iones metálicos en 1, 2 o las 3 dimensiones del espacio, dando lugar a un sistema magnético de distinta dimensionalidad en cada caso.

Aunque un sistema puramente monodimensional no suele mostrar orden magnético de largo alcance (Mermin y Wagner 1966; Ising, 1925), en cadenas formadas por un sistema de espines acoplados ferromagnéticamente se puede encontrar una dinámica de relajación muy lenta de la magnetización a temperaturas muy bajas (Ishikawa et al. 2012; Miyasaka et al. 2009; Caneschi et al. 2001; Glauber, 1963). La preparación de polímeros monodimensionales magnéticos es interesante también porque

en algunos casos se pueden crear modelos matemáticos relativamente sencillos para describir su comportamiento magnético en función de la temperatura.

Los sistemas bi- y tridimensionales muestran más frecuentemente orden magnético. Así, se han encontrado numerosos ejemplos de sistemas bidimensionales (*Dikhtiarenko et al. 2013; Larionova et al. 1998*) que presentan orden magnético de largo alcance y en los sistemas tridimensionales incluso se han encontrado temperaturas de orden magnético bastante por encima de la temperatura ambiente (*Holmes y Girolami, 1999*). Como ya se ha comentado, dentro de los compuestos tridimensionales son de especial interés los polímeros de coordinación porosos por los interesantes materiales que pueden surgir de la combinación de dos propiedades como el magnetismo y la porosidad (*Dechambenoit y Long, 2011*).

1.d. Metamagnetismo

El metamagnetismo es un fenómeno que provoca un cambio brusco en el comportamiento magnético de un compuesto. Se puede dar en compuestos paramagnéticos que presentan más de un fenómeno cooperativo. En estos complejos, la aplicación de un campo magnético lo suficientemente grande hace que se pase, por ejemplo, de tener un comportamiento típicamente antiferromagnético a uno ferromagnético. Este fenómeno se detecta en las curvas de magnetización frente al campo, en las que se observa un cambio de pendiente a un determinado valor de campo magnético (H_c) (figura 1.9).

1.e. Frustración de espín y vidrios de espín

La frustración de espín es un término aplicado a la situación en la que distintos espines están sometidos a restricciones contradictorias. Esto hace que exista competencia magnética entre las diferentes interacciones de los momentos, ya que no existe ninguna configuración que satisfaga todas las restricciones. El ejemplo más sencillo se muestra en la figura 1.10, que representa una red triangular de tres espines acoplados antiferromagnéticamente. Esta red se encuentra frustrada puesto que no existe una situación que cumpla las condiciones de todos los acoplamientos y por eso su estado fundamental se encuentra degenerado en distintos niveles energéticos. En general, se puede demostrar que cualquier polígono de espines que interaccionan solo con sus primeros vecinos, mostrará frustración de espín si el número de interacciones antiferromagnéticas es impar (*Mydosh, 1993*).

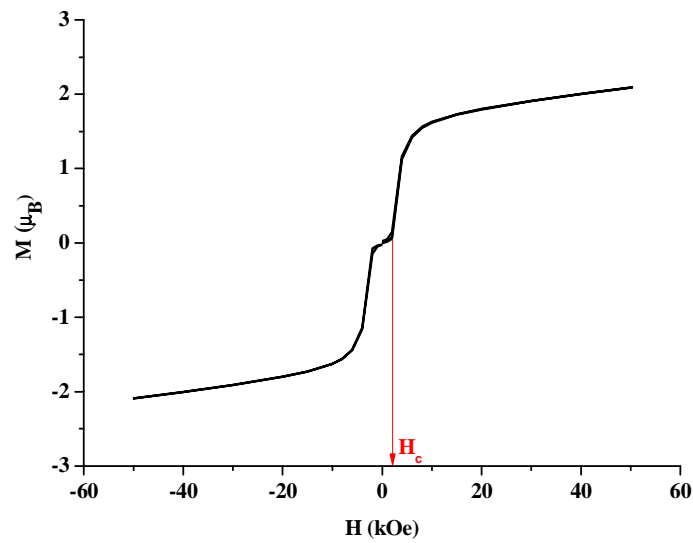


Figura 1.9. Curva de magnetización típica de un compuesto metamagnético en la que se muestra el campo crítico (H_c).

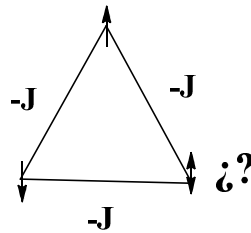


Figura 1.10. Red triangular que muestra frustración de espín.

La existencia de frustración de espín junto con un grado de desorden en la distribución espacial de los espines y la existencia conjunta de interacciones ferro- y antiferromagnéticas puede dar lugar a un comportamiento de vidrio de espín (Mydosh, 1993). El comportamiento de vidrio de espín se observa por debajo de una temperatura llamada temperatura de congelación a partir de la cual se obtiene un estado congelado en el que el sistema tiene que elegir una de las posibles configuraciones, pudiendo quedar atrapado en una configuración metaestable.

En un compuesto con comportamiento de vidrio de espín se crea una resultante magnética que se puede observar en las medidas de M frente a H . Este comportamiento se diferencia claramente del de un compuesto ferromagnético por la magnitud de la magnetización obtenida, siendo mucho más pequeña en el caso de un vidrio de espín.

Una forma de detectar la existencia de un vidrio de espín es realizar medidas de susceptibilidad frente a la temperatura a frecuencia variable. En estas medidas se

observa una dependencia de la temperatura del máximo con la frecuencia aplicada. Esta dependencia se cuantifica utilizando el parámetro ϕ (ecuación 1.9). Los valores de ϕ típicos de un comportamiento de vidrio de espín son de 10^{-2} o menores (Mydosh, 1993).

$$\phi = \frac{\Delta T_p}{[T_p(\log f)]} \quad (\text{ecuación 1.9})$$

(Siendo T_p la temperatura del pico y f la frecuencia)

2. Adsorción de gases

2.a. Conceptos generales

El fenómeno de la adsorción es conocido desde hace mucho tiempo. Ya en 1777 los experimentos de Fontana y Scheele pusieron de manifiesto que el carbón podía tomar varias veces su propio volumen de aire y que este proceso era reversible: cuando se calentaba, se desorbía el aire del carbón y cuando se enfriaba se adsorbía (Gregg y Sing, 1982).

En el proceso de adsorción, las distintas moléculas de adsorbato quedan fijadas a la superficie de un adsorbente por fuerzas de naturaleza física (fisisorción) o química (quimisorción). La capacidad de adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente. Se trata, pues, de un fenómeno de superficie y no de volumen como lo es la absorción.

La adsorción no solo depende de la cantidad de superficie que presenta un determinado material sino que también depende de lo accesible que esta sea para un determinado adsorbato. En este sentido, el tamaño y la forma de los poros de los materiales porosos juegan un papel crucial. Los poros se clasifican en función de su diámetro en macroporos (diámetro > 50 nm), mesoporos ($50 \text{ nm} > \text{diámetro} > 2 \text{ nm}$) y microporos (diámetro $< 2 \text{ nm}$). Estos pueden presentar distintas geometrías como por ejemplo, cilíndrica, en forma de rendija, de embudo o de bote.

Para obtener información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido se realizan medidas de adsorción de un gas determinado a temperatura constante. El gas elegido suele ser nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) ya que se requiere un adsorbato químicamente inerte, con una presión de vapor (p^o) lo suficientemente alta a la temperatura de trabajo como para permitir una medición precisa de la presión relativa (p/p^o) en un rango amplio. Las isothermas obtenidas

presentan una forma diferente según la naturaleza del sistema y en ellas se representa la cantidad de gas adsorbido (V_{ads}) en función de la presión relativa a la saturación del gas (p/p^0). Aunque existe una gran variedad de tipos de isothermas, la gran mayoría de los comportamientos se corresponden con uno de los seis tipos establecidos en la clasificación de la IUPAC. Esta clasificación comprende cinco tipos de isothermas propuestas por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (*Brunauer et al. 1940*) además de un sexto tipo añadido posteriormente por Sing (*Sing et al. 1985*). La isoterma de tipo I es típica de compuestos con microporos, mientras que la de tipo II de compuestos no porosos o con macroporos y la de tipo IV de compuestos mesoporosos. Por otro lado, las isothermas de tipo III y V se dan cuando existe una interacción adsorbente-adsorbato débil. Las de tipo III son características de sólidos no porosos y macroporosos y las de tipo V de compuestos mesoporosos. Por último, la isoterma de tipo VI es propia de compuestos en los que la adsorción se da por pasos, que reflejan la formación de la monocapa y capas sucesivas. La forma de estas seis isothermas se muestra en la figura 1.11.

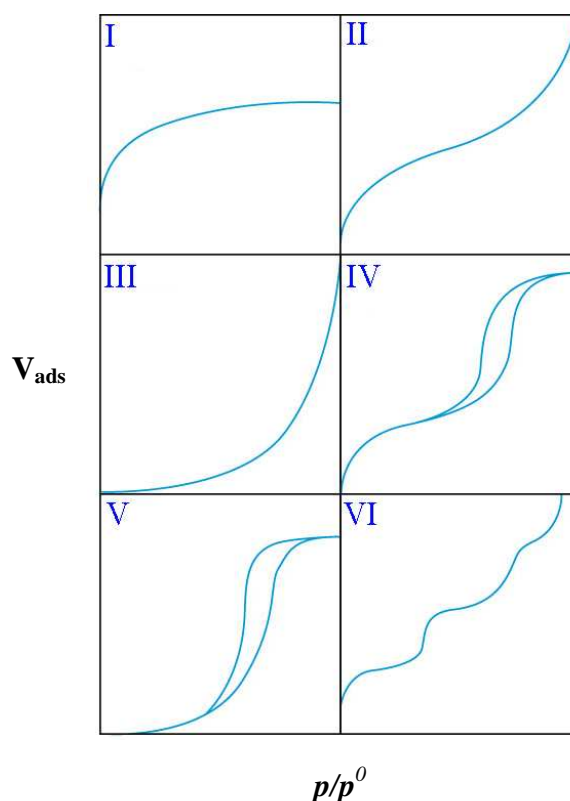


Figura 1.11. Tipos de isothermas de adsorción.

2.b. Modelo BET

El proceso de adsorción se puede estudiar satisfactoriamente utilizando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este modelo supone que la superficie del adsorbente es uniforme y que la adsorción se realiza en capas sucesivas, completas o no. La forma más usual de la ecuación BET se muestra a continuación:

$$\frac{p/p^o}{V(1-p/p^o)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} (p/p^o) \quad (\text{ecuación 1.10})$$

(donde V representa el volumen adsorbido por gramo de adsorbente a una presión dada, V_m representa el volumen adsorbido en una monocapa por gramo de adsorbente y c es un parámetro relacionado con el calor de adsorción)

La representación del término $(p/p^o)/V(1-p/p^o)$ frente a p/p^o permite obtener la capacidad de adsorción de una monocapa a partir del valor de la ordenada en el origen y de la pendiente. Es importante destacar que el rango de presiones en el que esta representación da lugar a una recta varía dependiendo del tipo de isoterma y del material analizado, por lo que se requiere un análisis cuidadoso de los datos para obtener resultados correctos.

Una vez conocida la capacidad de una monocapa se puede obtener fácilmente la superficie específica (S_{BET}) en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ utilizando la ecuación 1.11.

$$S = 10^{-20} \frac{\chi_M}{M} N A_m \quad (\text{ecuación 1.11})$$

[donde χ_M representa la capacidad de una monocapa en gramo de adsorbato por gramo de adsorbente, M es la masa molecular del adsorbato, N es el número de Avogadro y A_m es el área del adsorbato en \AA^2 . El valor de A_m es muy difícil de estimar aunque en el caso del nitrógeno se considera que es 16.2 \AA^2

(Rouquerol et al. 1999)].

Aunque este modelo da en general muy buenos resultados, en algunas ocasiones no es válido ya que contempla algunas suposiciones erróneas. El modelo considera la existencia de una superficie de adsorbente homogénea, lo cual no es cierto en ningún caso. Además, solo se tienen en cuenta la existencia de interacciones adsorbato-adsorbente, despreciando las posibles interacciones entre las distintas moléculas de adsorbato. Por último, el modelo trata las moléculas de adsorbato de distintas capas como completamente equivalentes cuando las interacciones que presentan las moléculas adsorbidas en la primera capa son diferentes a las de capas posteriores.

2.c. Modelo Langmuir

El modelo de Langmuir supone que las moléculas de adsorbato se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa, momento en el que termina la adsorción. Por esta razón, este modelo es válido para quimisorción y para compuestos microporosos en los que los canales son tan estrechos que solo pueden alojar una capa de moléculas de adsorbato. La ecuación del modelo de Langmuir se muestra a continuación:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m K} + \frac{1}{V_m} p \quad (\text{ecuación 1.12})$$

(donde K es una constante empírica)

La representación de p/V frente a p permite obtener el valor del volumen adsorbido en una monocapa de la pendiente de la recta. Una vez conocido este dato es fácil calcular la superficie de Langmuir (S_{Langmuir}) utilizando la ecuación 1.11.

Por convenio, cuando los valores de S_{Langmuir} y S_{BET} se diferencian entre un 2 y un 5 por ciento, se puede considerar que la adsorción del compuesto estudiado solo completa una monocapa.

2.d. Microporosidad

Cuando un sólido presenta microporos, con diámetros no superiores a dos o tres diámetros moleculares, los campos de energía potencial de las paredes vecinas se solapan y como consecuencia la interacción adsorbente-adsorbato se incrementa considerablemente. Por esta razón, estos poros se llenan completamente a presiones relativas muy bajas. Su isoterma de adsorción se caracteriza por una rápida subida a bajas presiones, provocada por el llenado de una monocapa de gas en los microporos del material, y por una larga meseta horizontal a presiones intermedias que muestra la ausencia de adsorción en multicapas (figura 1.11).

El método propuesto inicialmente por Horvath-Kawazoe en 1983 permite obtener la distribución de tamaño de poro en un sólido microporoso. Así, se puede relacionar la presión de llenado y el tamaño de poro en poros con forma de rendija (Horvath *et al.* 1983). Posteriormente, Saito y Foley establecieron las ecuaciones para poros cilíndricos (Saito y Foley, 1991) y Cheng y Yang para poros en forma de esfera (Cheng y Yang, 1994). Los complejos algoritmos empleados para obtener las

distribuciones de poro no han sido incluidos en esta memoria ya que son relativamente complejos. Sin embargo, si el lector está interesado en ellos puede encontrarlos con facilidad en cualquier texto especializado (*Rege y Yang, 2000*).

2. OBJETIVOS

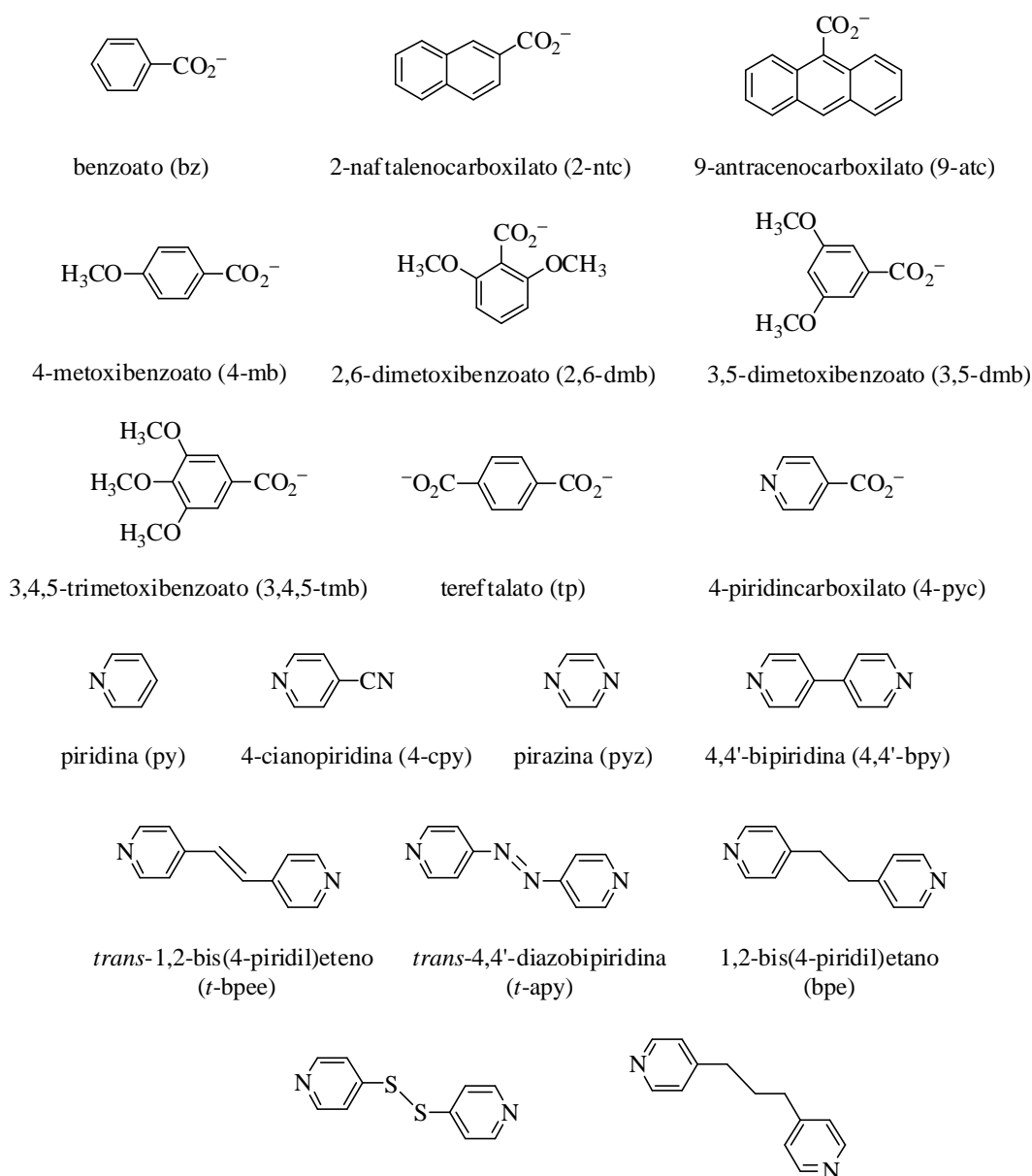
El objetivo general de este trabajo de investigación es la síntesis y el estudio de materiales híbridos de níquel con potenciales aplicaciones. Así, se pretende obtener materiales tanto moleculares como polímeros (mono-, bi- y tridimensionales) y estudiar sus propiedades magnéticas, electrónicas o de adsorción de gases.

Esta tesis doctoral abre una línea de investigación nueva dentro del grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo. Se trabaja con un metal con el que se contaba con poca experiencia previa y, además, se estudian polímeros de coordinación bi- y tridimensionales, lo que también supone un nuevo reto. Una de las razones por la que se ha seleccionado el níquel como centro metálico es que según su estado de oxidación y su geometría puede generar especies paramagnéticas ya que, aunque los compuestos de níquel(II) plano cuadrados son diamagnéticos, los complejos octaédricos y los tetraédricos son paramagnéticos. Aprovechando la experiencia del grupo de investigación en el diseño de especies metálicas cuyas propiedades magnéticas son moduladas con pequeños cambios en los ligandos o en su coordinación (*Barral et al. 2010*), se busca preparar materiales en los que existan fenómenos cooperativos de interés, como la existencia de interacciones ferromagnéticas. También se emplea níquel por su precio asequible, su disponibilidad en la naturaleza y su gran versatilidad, que permite preparar compuestos con muy diversas estructuras y propiedades.

Se han elegido como ligandos orgánicos aniones carboxilato y aminas aromáticas (esquema 2.1) ya que son adecuados para obtener complejos octaédricos paramagnéticos. Además, los ligandos carboxilato pueden presentar una gran variedad de modos de coordinación: terminal, quelato o puente. Esta variedad de modos de coordinación hace que se puedan obtener estructuras muy diversas, por lo que son candidatos excepcionales para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo. Se utilizarán principalmente ligandos aromáticos por su menor basicidad y porque aportan una mayor rigidez a los compuestos. Los ligandos rígidos son especialmente interesantes cuando se trata de construir estructuras multidimensionales y además facilitan la formación de cristales, lo que permite utilizar la difracción de rayos X de monocristal, sin la cual resultaría casi imposible la caracterización completa de los compuestos paramagnéticos.

Se utilizan productos de partida de níquel y ligandos sencillos, de baja toxicidad y fáciles de producir en procesos poco contaminantes. Además, se trata de

minimizar el uso de disolventes orgánicos y las reacciones se llevan a cabo en agua o disolventes de baja toxicidad, siempre que es posible. En cuanto al método de síntesis, se llevan a cabo reacciones en un solo paso por el método solvothermal convencional y activado por radiación microondas. Este último método produce una absorción de energía muy eficaz y por tanto supone un menor consumo energético. Por otro lado, esta técnica también permite reducir el volumen de disolvente necesario, lo cual es una ventaja adicional, especialmente si se emplean disolventes contaminantes que luego hay que gestionar y tratar. Además, este tipo de síntesis suele ser muy selectiva produciendo fases únicas y reduciendo la cantidad de productos secundarios.



Esquema 2.1. Ligandos carboxilato y amina seleccionados.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los objetivos específicos de este trabajo se pueden resumir en:

1. Preparar complejos moleculares de níquel(II) para explorar la reactividad de este metal con los ligandos seleccionados y estudiar las propiedades magnéticas de compuestos paramagnéticos sencillos.
2. Preparar polímeros monodimensionales y estudiar sus propiedades magnéticas. Se pondrá especial interés en la preparación de compuestos con estructura *paddlewheel* del tipo $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}]$ ya que favorecen las interacciones metal-metal.
3. Sintetizar y estudiar las propiedades magnéticas de complejos poliméricos bidimensionales. Evaluar el efecto que tienen las distintas interacciones inter- e intralaminas en el comportamiento magnético global de los compuestos.
4. Preparar polímeros tridimensionales porosos y, partiendo del conocimiento obtenido del estudio de compuestos más simples, realizar el estudio magnético de estos sistemas más complejos. Se buscará preparar redes en las que existan interacciones ferromagnéticas.
5. Seguir, en la medida de lo posible, los principios de la química sostenible en el diseño y la realización de los procedimientos sintéticos.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

A. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Además de la síntesis convencional mezclando los reactivos a temperatura ambiente en un disolvente determinado y la síntesis a reflujo o por calentamiento en estufa, se ha utilizado la síntesis solvothermal convencional y activada por microondas.

1. Síntesis solvothermal

Las reacciones por vía solvothermal convencional se han realizado en una estufa Memmert Universal UFE 400 que permite la programación de rampas de calentamiento-enfriamiento con una velocidad controlada. Se ha empleado como reactor una bomba de digestión ácida Parr, compuesta por un recipiente de teflón de 25 mL de volumen, que se introduce en una carcasa de acero y se cierra herméticamente (figura 3.1).



Figura 3.1. Carcasa metálica y vaso de teflón empleados para las reacciones por vía solvothermal.

2. Síntesis solvothermal activada por microondas

La activación por microondas se ha realizado en un horno modelo ETHOS 1 Milestone equipado con un sistema de sensores que permiten controlar en todo momento la temperatura y la presión en el interior de un recipiente de teflón de 85 mL, recubierto con una carcasa cerámica (figura 3.2). El equipo permite además homogeneizar el medio de reacción mediante el empleo de un agitador magnético.

B. TÉCNICAS EMPLEADAS

1. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se han llevado a cabo en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), situado en la Facultad de

Ciencias Químicas. Para la obtención de los valores teóricos se ha utilizado el programa informático MASAS v 3.1 (Urbanos, 2002).



Figura 3.2. Horno microondas empleado en la síntesis activada por microondas.

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojo, en la región $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, se han realizado con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Con este instrumento son suficientes unos pocos microgramos de la sustancia a analizar y no es necesaria ninguna preparación previa de las muestras, por lo que estas pueden recuperarse inmediatamente al finalizar la medida.

Los espectros infrarrojo a bajas frecuencias se han llevado a cabo en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Espectroscopia de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) que está situado en la Facultad de Ciencias Químicas.

3. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos se han registrado en un espectrofotómetro Cary 5G en el rango $200\text{--}1200\text{ nm}$. Se han realizado espectros en estado sólido, utilizando teflón como referencia para establecer la línea base, y en disoluciones en diclorometano o acetona con una concentración aproximada de 10^{-3} M .

4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas se han registrado en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Espectrometría de Masas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), situado en la Facultad de Ciencias Químicas, utilizando un espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo MALDI-TOF/TOF Bruker modelo

ULTRAFLEX. El valor de la masa teórica de cada pico y su distribución isotópica se han calculado utilizando el programa MASAS v 3.1 (Urbanos, 2002).

5. Análisis termogravimétrico

Los estudios termogravimétricos se han llevado a cabo en un analizador Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Las muestras se calentaron en un crisol de platino bajo corriente de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta una temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ como máximo.

6. Difracción de rayos X de monocristal

Las medidas se han llevado a cabo en el CAI de difracción de rayos X de monocristal de la UCM situado en la Facultad de Ciencias Químicas. Se ha utilizado un difractómetro Bruker Smart-CCD con una radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) y un monocromador de grafito. Las medidas se han realizado a 293 K . Se ha empleado corrección de absorción SADABS y se ha utilizado una matriz completa de mínimos cuadrados sobre F^2 como método de refinamiento.

Las figuras de las estructuras cristalinas y de los ordenamientos de todos los compuestos caracterizados estructuralmente se han generado utilizando los programas Mercury 3.0 (Mercury, 2013), Atoms 5.1 (Dowty, 2000) y TOPOS (Blatov, 2006). Los átomos de níquel se muestran en color verde, los de carbono en gris, los de oxígeno en rojo, los de nitrógeno en azul y los de cloro en amarillo. Los átomos de hidrógeno se han omitido de las figuras por claridad.

7. Difracción de rayos X de polvo

Los difractogramas de rayos X de polvo han sido recogidos en el CAI de difracción de rayos X de polvo de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) que está situado en la Facultad de Ciencias Químicas. El equipo empleado ha sido un difractómetro Panalytical X'Pert PRO en modo de reflexión. Los refinamientos Rietveld (Rietveld, 1969 y 1967) automáticos fueron realizados utilizando el programa X'pert High Score Plus.

Los difractogramas obtenidos para los compuestos **13**, **14**, **16–18** se han indexado utilizando los programas DICVOL12 (Boultif y Louër, 2004) y TREOR13 (Werner *et al.* 1985) que se incluyen en el software de Panalytical B.V.

X'PertHighScore. Los grupos espaciales propuestos se han determinado también utilizando este software.

8. Cálculos teóricos DFT

Todos los cálculos fueron realizados con el paquete GAMESS (*Schmidt et al. 1993*), versión 2012 R2. La metodología empleada ha sido DFT no restringido con el funcional híbrido B3LYP. Para los átomos de Ni se ha utilizado el potencial efectivo de *core* SBKJC (ECP) (*Cundari y Stevens, 1993; Stevens et al. 1992 y 1984*) tal como está implementado en el paquete y para el resto de átomos la base de Pople 6-31G(d), excepto para el hidrógeno que se ha empleado la base 6-31G.

9. Magnetismo

Todas las medidas de magnetización se han realizado en un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) Quantum Design. Las medidas de magnetización frente a temperatura se han realizado con un campo magnético fijo de 0.01, 0.5 o 1 T en el rango de temperaturas 300–2 K, mientras que las medidas de magnetización frente al campo se han llevado a cabo a 2 K, en el intervalo de campos magnéticos de –50 a 50 kOe.

A partir de los valores de magnetización medidos en el equipo se han calculado las susceptibilidades molares, teniendo en cuenta las correcciones diamagnéticas del portamuestras y de la muestra, calculadas estas últimas sobre la base de las constantes de Pascal.

En las medidas se ha procurado utilizar siempre muestras policristalinas obtenidas a partir de monocristales triturados.

10. Adsorción de nitrógeno

Las propiedades texturales y de adsorción de nitrógeno se han medido en un equipo ASAP 2020 Micromeritics mediante la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Las isothermas han sido analizadas usando el modelo BET y el de Langmuir, utilizando el valor de 0.162 nm² para la superficie de cada molécula de nitrógeno adsorbida. Las distribuciones de tamaño de microporos han sido obtenidas por el método de Horvath-Kawazoe asumiendo una morfología cilíndrica de poros (*Rege y Yang, 2000*).

11. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). El equipo empleado fue un microscopio JEOL JSM 6400, que opera con un voltaje de hasta 25 kV y tiene acoplado un sistema de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (XEDS) para realizar análisis elemental cualitativo.

12. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los estudios de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Los equipos empleados fueron dos microscopios JEOL JEM 3000F y JEOL JEM 2100HT que operan a 300 y 200 kV, respectivamente. Ambos equipos tienen acoplado un sistema de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (XEDS) para realizar análisis elementales cualitativos.

C. SÍNTESIS

En esta sección solo se recogen las condiciones optimizadas para los distintos métodos de síntesis y cristalización empleados en cada producto. Los reactivos y los disolventes empleados se han obtenido de fuentes comerciales y se han utilizado sin purificación previa. Todas las reacciones se han llevado a cabo al aire y no han necesitado atmósfera especial. No obstante, alguno de los productos obtenidos se ha de almacenar en atmósfera inerte. Esto se indica específicamente en los casos en los que es necesario.

En todos los casos se han probado distintos métodos de síntesis. Así, se ha tratado de obtener todos los productos mediante síntesis solvothermal convencional y síntesis solvothermal activada por microondas. No obstante, esto no ha sido siempre posible ya que en ocasiones el cambio de método ha dado lugar a la obtención de un producto distinto, que no siempre se ha podido caracterizar. Además, se han preparado algunos productos por otros métodos, como reacciones a temperatura ambiente, a reflujo o por calentamiento en estufa.

Más adelante, en el apartado de discusión de resultados, se comentan los resultados obtenidos con los procedimientos descritos en esta sección y además se aporta información acerca de todas las distintas pruebas adicionales en las que no se ha obtenido un resultado del todo satisfactorio.

1. Síntesis de compuestos moleculares

Los rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de los compuestos moleculares **1–6** se encuentran recogidos en la tabla 3.1. Los procedimientos optimizados para su síntesis se describen a continuación.

1.a. $\text{Ni(9-atc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**1a**) y $[\text{Ni(9-atc)}_2(\text{OH})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**)

El compuesto **1a** se obtiene siguiendo el siguiente procedimiento: Se añade ácido 9-antracencarboxílico (1.33 g, 6.0 mmol) a una mezcla de etanol (40 mL) y agua (10 mL) y se lleva a reflujo para disolver por completo el ácido. A continuación, se adiciona $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2$ (0.27 g, 1.0 mmol) y se deja reaccionar durante 1 hora. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra el sólido verde obtenido (**1a**), se lava con etanol caliente (2×10 mL), éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

Se obtuvieron unos pocos monocristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal de **1b** mediante la evaporación lenta de las aguas madres obtenidas en la síntesis de **1a**.

1.b. $[\text{Ni}(\text{9-atc})_2(\text{OH}_2)_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (2) y $[\text{Ni}(\text{9-atc})_2(\text{OH}_2)_2(\text{4-cpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (3)

Síntesis a temperatura ambiente. En primer lugar se prepara el compuesto **1a** por reacción de ácido 9-antracenocarboxílico (0.33 g, 1.50 mmol) y $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.07 g, 0.26 mmol) en una mezcla de etanol (40 mL) y agua (10 mL), siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. A la disolución obtenida de **1a** se le añade a temperatura ambiente el ligando *N*-dador correspondiente (3.00 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 10 minutos, se filtra el sólido turquesa obtenido, se lava con etanol (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

Síntesis solvotermal. Se introducen $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.07 g, 0.26 mmol), ácido 9-antracenocarboxílico (0.33 g, 1.50 mmol), el ligando *N*-dador correspondiente (3.00 mmol), etanol (10 mL) y agua (5 mL) en una bomba de digestión ácida. Esta se calienta a 150 °C durante 8 horas y se deja enfriar lentamente. Cuando el ligando *N*-dador utilizado es piridina, se obtienen dos sólidos distintos; uno turquesa en forma de cristales pequeños (**2**) y otro marrón verdoso en forma de cristales grandes (**6**). Los dos sólidos se separan por decantación de la disolución, que arrastra los cristales azules (**2**). A continuación, se filtran los cristales azules, se lavan con etanol (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se secan por succión. Cuando el ligando *N*-dador empleado es 4-cianopiridina, se obtiene un sólido turquesa cristalino (**3**). El sólido se filtra, se lava con etanol (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

1.c. $[\text{Ni}_2(\text{9-atc})_4(\text{OH}_2)(\text{py})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) y $[\text{Ni}_2(\text{9-atc})_4(\text{OH}_2)(\text{4-cpy})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

Síntesis a temperatura ambiente. Los compuestos **4** y **5** se pueden obtener disolviendo el compuesto turquesa correspondiente, **2** o **3**, (0.20 g, 0.25 mmol) en diclorometano (20 mL). Se agita durante 5 minutos la disolución obtenida, se lleva a sequedad y se obtiene un sólido verde que se lava con éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

Síntesis solvotermal asistida por microondas. El compuesto **4** se puede obtener también por reacción en el horno microondas de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.07 g, 0.26 mmol), ácido 9-antracenocarboxílico (0.33 g, 1.50 mmol) y piridina (0.25 mL, 3.10 mmol) en etanol (10 mL) y agua (5 mL). Para ello, se introduce la mezcla anterior en un vaso de

teflón de 85 mL de volumen. El vaso se cierra con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión y se introduce en el horno microondas. La mezcla de reacción se calienta a 150 °C durante 2 horas y se deja enfriar lentamente. El sólido verde obtenido se filtra, se lava con éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

Se obtuvieron monocristales de **4** aptos para difracción de rayos X por difusión de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano.

Espectro de masas de **4** y **5** en diclorometano y acetona (MALDI⁺): $m/z = 1131$, $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_3(\text{OH}_2)_2(\text{py})_4]^+$; $m/z = 848$, $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})(\text{py})_3]^+$.

1.d. $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_4(\text{py})_2]$ (**6**)

Síntesis solvothermal. Se introducen $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.07 g, 0.26 mmol), ácido 9-antracenocarboxílico (0.33 g, 1.50 mmol), piridina (0.25 mL, 3.10 mmol), etanol (10 mL) y agua (5 mL) en una bomba de digestión ácida. El sistema se calienta a 150 °C durante 8 horas y se deja enfriar lentamente. Así se obtienen dos sólidos distintos; uno turquesa en forma de cristales pequeños (**2**) y uno marrón verdoso en forma de cristales grandes (**6**). Los cristales marrones (**6**), se separan por decantación de la disolución, que arrastra los cristales azules. A continuación, se lavan los cristales marrones con acetona (2x5 mL) y se secan por succión.

Tabla 3.1. Rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de **1–6** (t. a. = síntesis a temperatura ambiente, ST = método solvotermal y MW = método solvotermal asistido por microondas).

	Método	Rto. (%)	%C (%C _{calc})	%H (%H _{calc})	%N (%N _{calc})	Bandas en el espectro IR (cm ⁻¹)
1a	Reflujo	70	65.88 (65.90)	4.95 (4.84)	– –	3349a, 3048d, 2976d, 2885d, 1620d, 1568f, 1522m, 1489m, 1433f, 1394f, 1323f, 1280m, 1092m, 1047m, 1012m, 877f, 842f, 728f.
1b^a		–	–	–	–	3351a, 3053d, 2977d, 2881d, 1674f, 1624d, 1572f, 1523m, 1488m, 1428f, 1395f, 1323f, 1292f, 1253f, 1050m, 1013m, 878f, 842f, 728f.
2	t. a.	60	67.09	5.47	3.68	3214a, 3049m, 2965m, 1604m, 1580f, 1538f,
	ST	20	67.55 (67.10)	5.32 (5.62)	3.64 (3.56)	1487m, 1444f, 1391f, 1319f, 1276m, 1218m, 1155d, 1092m, 1041m, 879m, 754m, 730f.
3	t. a.	70	65.18	4.71	6.94	3294a, 3053d, 2241d, 1605m, 1567f, 1545f,
	ST	34	64.92 (65.28)	4.49 (4.73)	6.56 (6.92)	1487m, 1430f, 1414f, 1391f, 1320f, 1278m, 1215m, 1085d, 1054d, 1012d, 885f, 832f, 734f.
4	t. a.	84	70.03	4.44	3.93	3047d, 1610f, 1602f, 1572m, 1534m, 1486m,
	MW	57	70.32 (69.99) ^b	4.60 (4.55) ^b	4.06 (4.08) ^b	1443m, 1427m, 1392f, 1320f, 1277m, 1216m, 1069d, 1040d, 1013d, 885d, 753f, 733f.
5	t. a.	80	68.56 (68.50)	3.92 (3.97)	7.48 (7.61)	3053d, 2237d, 1606f, 1560m, 1547m, 1488m, 1444m, 1417f, 1391f, 1320f, 1277m, 1215m, 1067d, 1015d, 887d, 825m, 753f, 733f.
6	ST	38	72.25 (72.45)	4.04 (4.00)	2.53 (2.42)	3053d, 1623d, 1595f, 1486f, 1441f, 1423f, 1392f, 1316f, 1276m, 1216m, 1153d, 1070d, 1047d, 1014d, 885d, 866d, 769m, 756m, 731f.

^aEl espectro infrarrojo se obtuvo de un único monocristal. Se pudo aislar una pequeña cantidad de **1b**, suficiente para difracción de rayos X de monocristal y espectroscopia infrarroja pero no ha sido posible obtener análisis elementales satisfactorios. ^bAnálisis elemental calculado con una molécula de agua adicional.

2. Síntesis de polímeros monodimensionales

Los rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de **7–12** se muestran en la tabla 3.2. Los procedimientos llevados a cabo para obtener estos productos se describen a continuación.

2.a. Síntesis de compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N-N})_x]$ (**7–11**)

Estos productos se obtienen tanto por síntesis solvotermal como por síntesis solvotermal activada por microondas.

Síntesis solvotermal. Se introduce una suspensión de los reactivos (las cantidades se especifican más adelante) en etanol (9 mL) y agua (3 mL) en una bomba de digestión ácida y se calienta a 150 °C durante 3 días y después se deja enfriar lentamente. De esta manera, se obtienen monocristales verdes de **7–11**, que se filtran, se lavan con etanol (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se secan por succión.

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se introducen las mismas cantidades de reactivos y disolventes en un vaso de teflón de 85 mL. El vaso se cierra con una tapa equipada con sensores de temperatura y presión, se introduce en el horno microondas y se calienta a 150 °C durante 2 horas. Los sólidos cristalinos obtenidos se aíslan siguiendo el mismo procedimiento descrito en el método anterior.

2.a.1. $[\text{Ni}_2(3,4,5\text{-tmb})_4(4,4'\text{-bpy})]$ (**7**)

Este producto se obtiene tanto por síntesis solvotermal como por síntesis solvotermal asistida por microondas, utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.46 g, 1.6 mmol), ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico (0.48 g, 4.0 mmol) y 4,4'-bipiridina (0.12 g, 0.8 mmol) como reactivos.

2.a.2. $[\text{Ni}_2(2\text{-ntc})_4(4,4'\text{-bpy})]$ (**8**)

La utilización de los métodos descritos utilizando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol), ácido 2-naftoico (0.69 g, 4.0 mmol) y 4,4'-bipiridina (0.12 g, 0.8 mmol) como reactivos, da lugar a la obtención de una mezcla formada por monocristales verdes de **8** y por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sin reaccionar.

2.a.3. $[\text{Ni}(9\text{-atc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (**9**)

Este complejo se obtiene por síntesis solvotermal convencional empleando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol), ácido 9-antracencarboxílico (0.89 g, 4.0 mmol) y 4,4'-

bipiridina (0.24 g, 1.6 mmol) como reactivos. Aunque la síntesis solvothermal activada por microondas también da lugar a la obtención de monocristales de **9**, estos se encuentran mezclados con productos insolubles no identificados.

2.a.4. $[\text{Ni}(\text{3,4,5-tmb})_2(\text{t-bpee})]$ (**10**)

Este producto se obtiene tanto por síntesis solvothermal convencional como por síntesis solvothermal activada por microondas. Los reactivos empleados fueron: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol), ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico (0.48 g, 4.0 mmol) y *trans*-1,2-bis(4-piridil)eteno (0.29 g, 1.6 mmol).

2.a.5. $[\text{Ni}_2(\text{2-ntc})_4(\text{t-bpee})_2]$ (**11**)

Se obtienen monocristales de **11** siguiendo el método solvothermal utilizando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol), ácido 2-naftoico (0.69 g, 4.0 mmol) y *trans*-1,2-bis(4-piridil)eteno como reactivos. El método solvothermal activado por microondas también da lugar a la obtención de **11** pero con impurezas insolubles.

2.b. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{tp})(\text{OH}_2)_4]$ (**12**)

Se mezcla una disolución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.80 g, 3.4 mmol) en agua (10 mL) con una disolución de tereftalato sódico (0.70 g, 3.4 mmol) en agua (10 mL) y se agita durante 12 horas a temperatura ambiente. Se obtiene así un sólido de color verde que se filtra, se lava con agua (2x5 mL), etanol (5 mL) y éter etílico (5 mL) y se seca por succión.

Se han obtenido monocristales de **12** adecuados para difracción de rayos X de monocristal mediante el siguiente procedimiento: se introduce una disolución acuosa (10 mL) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.80 g, 3.4 mmol) en un tubo de ensayo. A continuación, se añade cuidadosamente un poco de agua (5 mL) y, finalmente, se añade paulatinamente una disolución acuosa (10 mL) de tereftalato sódico (0.70 g, 3.4 mmol) de manera que se forme una doble fase. Se tapa el tubo de ensayo y al cabo de unos 4 días se observa la formación de monocristales verdes de forma romboédrica.

3. Sección experimental

Tabla 3.2. Rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de **7–12** (t. a. = síntesis a temperatura ambiente, ST = método solvotermal y MW = método solvotermal asistido por microondas).

	Método	Rto. (%)	%C (%C _{calc})	%H (%H _{calc})	%N (%N _{calc})	Bandas en el espectro IR (cm ⁻¹)
7	ST	88	53.59	4.55	2.59	3002d, 2942d, 1629m, 1611m, 1577f, 1452m,
	MW	84	53.45 (53.70)	4.57 (4.69)	2.78 (2.50)	1391f, 1315m, 1236m, 1215f, 1118f, 1073m, 1003m, 878m, 815m, 816f, 780f, 763f, 773f.
8^a	ST	—	—	—	—	3051d, 1630m, 1611f, 1571m, 1466m, 1400f,
	MW	—	—	—	—	1380f, 1362f, 1218m, 1077d, 955d, 866m, 813m, 794f, 782f, 762f.
9	ST	60	72.74 (73.09)	4.02 (3.99)	4.28 (4.26)	3047d, 1611m, 1542f, 1531f, 1488f, 1456f, 1417f, 1396f, 1320f, 1279m, 1218m, 1073m, 1008m, 890f, 869f, 816f, 777f, 730f, 668f.
10	ST	89	54.57	5.08	4.00	3340a, 3008d, 2944d, 1610m, 1523f, 1506m,
	MW	95	54.42 (54.26) ^b	5.13 (5.26) ^b	3.94 (3.95) ^b	1459m, 1408f, 1314m, 1227f, 1122f, 1025m, 995m, 868m, 843m, 805m, 785f, 765f, 734f.
11	ST	51	69.61 (70.01)	4.18 (4.15)	4.92 (4.90)	3055d, 1634m, 1608f, 1574m, 1541m, 1501m, 1473m, 1416m, 1397f, 1365f, 1219m, 1019m, 956m, 894m, 828m, 780f, 762f, 734m.
12	t. a.	62	32.58 (32.33)	4.10 (4.00)	— —	3515d, 3149m, 2884d, 1595d, 1676d, 1534f, 1387f, 1306d, 1156d, 1014d, 961m, 864d, 818f, 741f.

^aEl espectro infrarrojo se obtuvo de un único monocristal. ^bAnálisis elemental calculado con 2.5 moléculas de agua.

3. Síntesis de polímeros bidimensionales del tipo $[\text{NiCl}_2(\text{N}-\text{N})]$ $[\text{N}-\text{N} = \text{pyz}$ (13), 4,4'-bpy (14), *t*-apy (15), *t*-bpee (16) y bpe (17)] y del tipo $[\text{NiBr}_2(\text{N}-\text{N})]$ $[\text{N}-\text{N} = 4,4'\text{-bpy}$ (18), *t*-apy (19), *t*-bpee (20)]

Todos estos productos se obtienen tanto por síntesis solvotermal como por síntesis activada por microondas mediante reacción de un haluro de níquel(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y un ligando *N,N'*-dador con una estequiometría de reacción 1:1.

Síntesis solvotermal. Se introducen $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.2 mmol), el ligando bidentado *N,N'*-dador correspondiente (1.2 mmol), etanol (9 mL) y agua (3 mL) en una bomba de digestión ácida. Esta se calienta a 120 °C durante 24 horas y se deja enfriar lentamente. El sólido obtenido se filtra, se lava con etanol (2×5 mL), éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se introducen las mismas cantidades de reactivos y disolventes indicadas en el método anterior en un vaso de teflón de 85 mL. El reactor se cierra con una tapa equipada con sensores de temperatura y presión, y se introduce en el horno microondas. La mezcla de reacción se calienta a 120 °C durante 3 horas y, a continuación, se deja enfriar lentamente. El sólido obtenido se aísla siguiendo el mismo procedimiento usado en el método anterior.

En la tabla 3.3 se muestran los rendimientos, análisis elementales y absorciones en los espectros infrarrojo de **13–20** obtenidos por ambos métodos de síntesis.

Tabla 3.3. Rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de **13–20**. (ST = método solvotermal y MW = método solvotermal asistido por microondas).

	Método	Rto. (%)	%C (%C _{calc})	%H (%H _{calc})	%N (%N _{calc})	Bandas en el espectro IR (cm ⁻¹)
13	ST	80	22.48	1.92	13.20	3322a, 3120d, 1912d, 1484m, 1413f, 1170f, 1116f, 1059f, 787f.
	MW	85	22.40 (22.43) ^a	2.02 (2.12) ^a	13.15 (13.08) ^a	
14	ST	83	41.99	2.97	9.93	3063d, 1609f, 1535m, 1493m, 1414f, 1220f, 1081m, 1049d, 1012m, 855m, 811f, 729m.
	MW	78	41.96 (42.03)	2.82 (2.82)	9.94 (9.80)	
15	ST	83	37.60	2.61	17.56	3370a, 3064d, 1601f, 1570m, 1490m, 1416f, 1228f, 1048m, 1018m, 820f, 568f.
	MW	84	37.75 (37.73) ^a	2.58 (2.69) ^a	17.67 (17.60) ^a	
16	ST	86	46.22	3.23	8.98	3061d, 3042d, 1609f, 1562d, 1506m, 1425f, 1356d, 1305d, 1258d, 1206m, 1079d, 1021f, 983f, 968f, 847m, 824f, 747d.
	MW	84	45.99 (46.24)	3.26 (3.40)	9.06 (9.08)	
17	ST	66	45.84	3.84	8.96	3063d, 2930d, 1616f, 1561d, 1508m, 1437f, 1423f, 1347d, 1284d, 1218m, 1081d, 2025m, 820f, 682m.
	MW	75	45.76 (45.92)	3.81 (3.85)	9.05 (8.93)	
18	ST	78	32.04	2.26	7.51	3070d, 1607f, 1534m, 1490m, 1407f, 1218f, 1078f, 1048d, 1008m, 850d, 799f, 723m.
	MW	90	32.61 (32.05)	2.39 (2.15)	7.71 (7.48)	
19	ST	52	29.57	2.07	13.86	3062d, 1600f, 1568m, 1490m, 1415f, 1226f, 1054m, 1015m, 834f, 570f
	MW	70	29.58 (29.82)	2.10 (2.00)	13.88 (13.91)	
20	ST	75	36.09	2.92	7.18	3060d, 1609f, 1558d, 1504m, 1426f, 1352d, 1304d, 1256d, 1221m, 1205m, 1072d, 1018f, 975f, 843d, 824f, 744d.
	MW	93	36.17 (35.97)	2.67 (2.52)	7.13 (6.99)	

^aAnálisis elemental calculado con 0.25 moléculas de agua adicionales.

4. Síntesis de polímeros tridimensionales

4.a. Síntesis de compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2(\text{OH}_2)_x]$ (21–23)

En la tabla 3.4 se muestran los rendimientos, análisis elementales y absorciones en los espectros infrarrojo obtenidos para los compuestos **21–23** por los distintos métodos de síntesis. La descripción de los procedimientos optimizados para su síntesis se muestra a continuación.

4.a.1. $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2(\text{OH}_2)_4]$ (21)

La síntesis del compuesto **21** ya había sido descrita por otros grupos de investigación (*Ma et al.* 2003; *Batten et al.* 2001). Sin embargo, en esta tesis doctoral se ha optimizado el procedimiento sintético, que daba lugar a rendimientos bajos en todos los casos.

Síntesis a reflujo. Se adiciona $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol) a una disolución de ácido isonicotínico (0.40 g, 3.2 mmol) en agua (20 mL) y se calienta la mezcla a reflujo. Se deja reaccionar durante 3 horas y media y el sólido azul formado se filtra y se lava con thf (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL). Por último se seca el sólido por succión.

Síntesis solvotermal. Se introducen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol), ácido isonicotínico (0.40 g, 3.2 mmol) y H_2O (12 mL) en una bomba de digestión ácida. Esta se introduce en una estufa, se calienta a 150 °C durante 3 días y se deja enfriar lentamente. Como resultado se obtiene el compuesto como un sólido azul microcristalino que se filtra y se lava con thf (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se introducen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0.15 g, 1.6 mmol), ácido isonicotínico (0.40 g, 3.2 mmol), y H_2O (12 mL) en un vaso de teflón de 85 mL. El reactor se cierra con una tapa equipada con sensores de temperatura y presión, y se introduce en el horno microondas. La mezcla de reacción se calienta a 150 °C durante 2 horas y después se deja enfriar lentamente para obtener un sólido azul microcristalino. El sólido se filtra y se lava con thf (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se seca por succión.

4.a.2. $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2]$ (22a)

Este compuesto higroscópico, que presenta un color verde intenso, se obtiene con un rendimiento cuantitativo por deshidratación de 0.15 g de **21** o **23** mediante

calentamiento en una estufa a 220 °C durante 2 días. El sólido obtenido comienza inmediatamente a adsorber agua de la atmósfera por lo que hay que almacenarlo en atmósfera seca.

4.a.3. [Ni(4-*pyc*)₂] (**22b**)

El compuesto se debe conservar en atmósfera de nitrógeno para evitar la adsorción de moléculas de agua del aire.

Síntesis solvotermal. Se introduce el compuesto **21** (0.075 g, 0.2 mmol) y thf (12 mL) en una bomba de digestión ácida. Esta se calienta a 165 °C durante 2 días en una estufa convencional. Así, se obtiene un sólido azul microcristalino que se lava con thf (2×5 mL) y se seca a vacío.

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se utilizan las mismas cantidades de reactivos y de disolventes que en el método solvotermal. La mezcla de reacción se calienta a 165 °C durante 8 horas. Así se obtiene un sólido azul microcristalino que se aísla siguiendo el procedimiento descrito en el método anterior.

Se pueden obtener cristales de **22b** aptos para difracción de rayos X de monocristal mediante el siguiente procedimiento: se introducen Ni(OH)₂ (0.075 g, 0.8 mmol), ácido isonicotínico (0.090 g, 0.8 mmol), ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico (0.860 g, 4.0 mmol) y thf (12 mL) en una bomba de digestión ácida que se calienta a 180 °C durante 3 días. Los cristales obtenidos se lavan con thf (2×5 mL), se secan a vacío y se almacenan en atmósfera seca.

4.a.4. [Ni₅(4-*pyc*)₁₀(OH₂)₃] (**23**)

El compuesto no es estable al aire en condiciones normales y se debe conservar bajo atmósfera de nitrógeno.

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se introducen el compuesto **21** (0.15 g, 0.4 mmol), thf (9 mL) y H₂O (3 mL) en un vaso de teflón de 85 mL de volumen. El vaso se cierra con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión y se introduce en el horno microondas. La mezcla de reacción se calienta a 165 °C durante 8 horas y se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para obtener un sólido azul microcristalino. El sólido se filtra, se lava con thf (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se seca a vacío.

Se obtienen monocristales de **23** junto con monocristales del compuesto **28** siguiendo el siguiente procedimiento: se introduce Ni(OH)₂ (0.15 g, 1.6 mmol), 4-cianopiridina (0.33 g, 3.2 mmol), ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico (0.68 g, 3.2 mmol), thf (9 mL) y agua (3 mL) en una bomba de digestión ácida. Esta se introduce en una estufa y se calienta a 175 °C durante 3 días.

Tabla 3.4. Rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de **21–23**. (ST = método solvotermal, MW = método solvotermal asistido por microondas, C = calentamiento en estufa).

	Método	Rto. (%)	%C (%C _{calc})	%H (%H _{calc})	%N (%N _{calc})	Bandas en el espectro IR (cm ⁻¹)
21	Reflujo	90	38.09	4.20	7.46	3249f, 2902f, 1658d, 1583f, 1542f, 1418m, 1384f, 1234m, 1057d, 1026d, 935d, 868d, 832m, 774f, 708f, 687f.
	ST	86	38.18	4.20	7.41	
	MW	73	38.14 (38.44)	4.29 (4.30)	7.36 (7.47)	
22a	C	^a	46.61 (46.67) ^b	2.85 (2.83) ^b	9.09 (9.07) ^b	1590f, 1543f, 1499m, 1390f, 1216m, 1060m, 1022d, 991d, 865m, 837d, 771 f, 687f.
22b	ST	86	48.57 (48.79) ^c	4.21 (4.46) ^c	7.22 (7.29) ^c	2968d, 2855d, 1616d, 1585m, 1538f, 1506m, 1413f, 1234m, 1208d, 1054m, 1029d, 866f, 773f, 703f.
	MW	56	45.30 (45.65) ^d	4.11 (4.56) ^d	6.71 (7.19) ^d	
23	MW	85	46.76 (46.88) ^e	4.39 (4.56) ^e	7.25 (7.19) ^e	2971d, 2866d, 1650f, 1613m, 1548m, 1499d, 1395f, 1232d, 1213d, 1057f, 1022m, 865m, 830m, 775f, 707m, 687f.

^aRendimiento cuantitativo. ^bAnálisis elemental calculado con 0.33 moléculas de agua adicionales.

^cAnálisis elemental calculado con 0.9 moléculas de agua y 0.9 moléculas de thf adicionales. ^dAnálisis elemental calculado con 2 moléculas de agua y 0.7 moléculas de thf adicionales. ^eAnálisis elemental calculado con 5 moléculas de agua y 4 moléculas de thf adicionales.

4.b. Síntesis de compuestos del tipo $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH})_2(4\text{-pyc})_5]$ [$\text{O}_2\text{CR} = \text{bz}$ (**24**), **4-mb** (**25**), **2,6-dmb** (**26**), **3,5-dmb** (**27**), **3,4,5-tmb** (**28**)]

Se introduce $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24 g, 0.8 mmol), el ácido carboxílico correspondiente (4 mmol) [ácido benzoico (**24**), 4-metoxibenzoico (**25**), 2,6-dimetoxibenzoico (**26**), 3,5-dimetoxibenzoico (**27**) o 3,4,5-trimetoxibenzoico (**28**)], 4-cianopiridina (0.10 g, 1.0 mmol), thf (9 mL) y agua (3 mL) en una bomba de digestión ácida. El sistema se calienta a 180 °C durante 3 días en una estufa convencional y se deja enfriar lentamente.

Los monocristales verdes obtenidos se separan manualmente, se lavan con etanol (2×5 mL) y éter dietílico (2×5 mL) y se secan en una estufa a 100 °C. Finalmente se deja el compuesto al aire hasta que se obtiene un peso constante. Este proceso de resolvatación dura unas dos semanas.

En la tabla 3.5 se muestra los rendimientos, análisis elementales y bandas en el espectro infrarrojo obtenidos para **24–28**.

Tabla 3.5. Rendimientos, análisis elementales y bandas en los espectros infrarrojo de **24–28**.

	Rto. (%)	%C (%C _{calc})	%H (%H _{calc})	%N (%N _{calc})	Bandas en el espectro IR (cm ⁻¹)
24	31	38.26 (38.22) ^a	3.78 (3.90) ^a	5.97 (6.02) ^a	3374a, 1611f, 1555f, 1401f 1380f, 1229d, 1216d, 1059m, 1022d, 870d, 774f, 689f.
25	20	38.01 (38.27) ^a	3.72 (3.97) ^a	5.95 (5.87) ^a	3345a, 1607f, 1553f, 1401f, 1378f, 1261m, 1173m, 1058m, 1023m, 853m, 759f, 773f, 689f.
26	30	38.82 (38.88) ^b	3.54 (3.93) ^b	5.91 (5.81) ^b	3370a, 1610f, 1592f, 1555f, 1471d, 1403f, 1365f, 1252m, 1110m, 1060d, 773f, 698f.
27	50	38.64 (38.88) ^b	3.68 (3.93) ^b	5.73 (5.81) ^b	3371a, 1607f, 1554f, 1402f, 1373f, 1231d, 1204m, 1154m, 1058m, 774f, 689f.
28	35	38.18 (38.35) ^a	3.72 (4.10) ^a	5.87 (5.59) ^a	3367a, 1607f, 1547f, 1401f, 1375f, 1229m, 1127m, 1058m, 773f, 689f.

^{a, b} Análisis elemental calculado con nueve (a) y ocho (b) moléculas de agua respectivamente.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. COMPUESTOS MOLECULARES

1. Síntesis

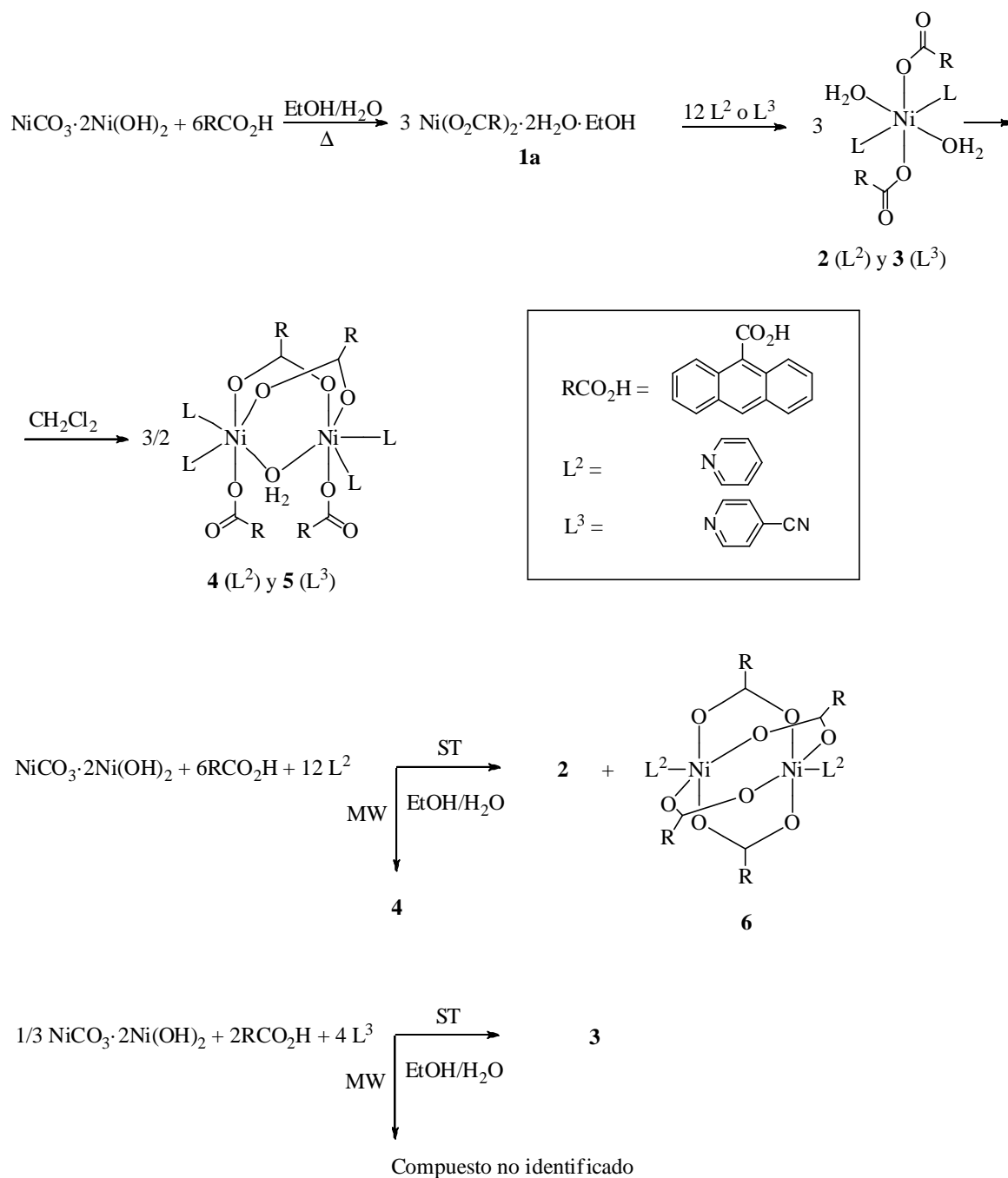
Se han sintetizado siete compuestos que contienen el ligando 9-antracenocarboxilato (9-atc) y otros ligandos auxiliares como agua, etanol o piridinas: $\text{Ni(9-atc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**1a**), $[\text{Ni(9-atc)}_2(\text{OH}_2)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**), $[\text{Ni(9-atc)}_2(\text{OH}_2)_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**2**), $[\text{Ni(9-atc)}_2(\text{OH}_2)_2(4\text{-cpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**3**), $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_4(\text{OH}_2)(\text{py})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_4(\text{OH}_2)(4\text{-cpy})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) y $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_4(\text{py})_2]$ (**6**). El esquema 4.A.1 muestra un resumen de la ruta sintética llevada a cabo para preparar los compuestos **1a** y **2–6**.

La reacción de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2$ y ácido 9-antracenocarboxílico (9-Hatc) con una estequiometría 1:6 (producto de partida de níquel:ácido carboxílico) en una mezcla de disolventes etanol/agua a reflujo permite obtener **1a** con un 70% de rendimiento en 1 hora de reacción. Tiempos de reacción mayores no mejoran este porcentaje.

Los métodos solvothermal convencional y activado por microondas también permiten obtener **1a** por reacción de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2$ y ácido 9-antracenocarboxílico (9-Hatc) con la estequiometría mencionada anteriormente. Sin embargo, las distintas condiciones de temperatura y tiempo de reacción probadas han llevado siempre a la obtención del producto junto con una impureza de Ni(OH)_2 , que se detecta fácilmente en los espectros infrarrojo de las muestras (figura 4.A.1).

El compuesto **1a** es soluble en disolventes orgánicos polares como metanol, etanol o thf, aunque es necesario un calentamiento previo del disolvente. No ha sido posible obtener monocristales del compuesto aunque se han hecho diversas pruebas como la evaporación lenta de disoluciones en etanol, metanol y thf o la difusión de disolventes orgánicos poco polares en esas disoluciones.

La evaporación lenta de las aguas madres obtenidas en la síntesis de **1a** permite obtener unos pocos cristales de **1b**, aunque estos se encuentran impurificados con una gran cantidad de **1a**. Se ha conseguido obtener una cantidad suficiente de **1b** para realizar la difracción de rayos X de monocristal y medir su espectro IR pero no ha sido posible obtener análisis elementales satisfactorios de cantidades mayores. Se ha ajustado la estequiometría de la reacción de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2$ y 9-Hatc a 1:18 para intentar obtener **1b** pero en todos los casos se ha obtenido **1a** aunque siempre con un rendimiento menor al descrito anteriormente.



Esquema 4.A.1. Reacciones llevadas a cabo para preparar **1a** y **2–6**. ST = Reacción llevada a cabo en condiciones solvotermales. MW = Reacción llevada a cabo en el microondas.

El compuesto **1b** cristaliza con dos moléculas de ácido heptaciclo [8.6.6.6^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{17,22}.0^{23,28}] octacos-3,5,7,11,13,15,17,19,21,23,25,27 n-dodecaen-1,9-dicarboxílico (H₂datc) (véase su estructura cristalina más adelante), formado por reacción de dos moléculas de ácido 9-antracenocarboxílico. Aunque la síntesis del ácido H₂datc no ha sido descrita anteriormente, sí que ha sido descrita recientemente la síntesis en condiciones fotoquímicas de ésteres de dicho ácido (Zhu *et al.* 2011; Zouev

et al. 2011; Al-Kaysi *et al.* 2006). En este sentido, es necesaria una investigación más profunda para estudiar si el níquel tiene un efecto catalítico en este proceso y para intentar elaborar un método, probablemente en condiciones fotoquímicas, que permita obtener H_2datc .

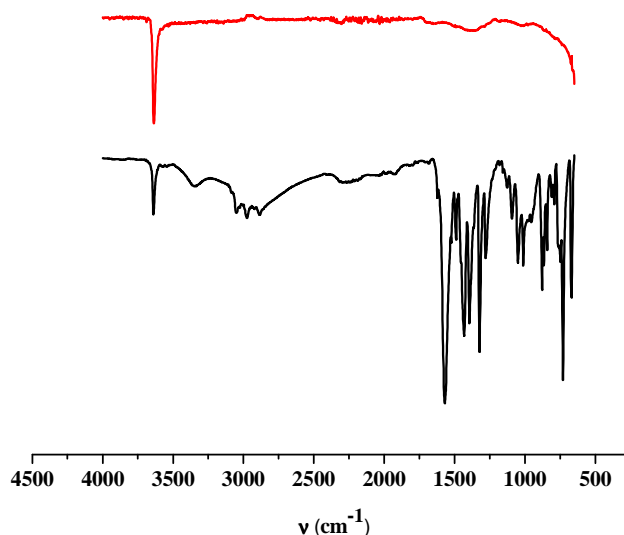


Figura 4.A.1. Espectro infrarrojo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (rojo), y del producto obtenido en la síntesis solvotermal de **1a** (negro).

En cuanto a la síntesis de los compuestos **2–6**, se ha seguido una estrategia que nuestro grupo de investigación ha utilizado satisfactoriamente en la preparación de otros compuestos de coordinación (Delgado-Martínez *et al.* 2014; Delgado *et al.* 2012; Herrero *et al.* 2011 y 2010). Así, por un lado, se han llevado a cabo reacciones en las que se ha hecho reaccionar **1a** con un ligando *N*-dador y, por otro lado, se ha estudiado la posibilidad de sintetizar **2–6** por reacciones en un solo paso en condiciones solvotermales o solvotermales activadas por microondas.

La síntesis de **2** y **3** se ha realizado por dos métodos diferentes (esquema 4.A.1). En el primero de ellos se ha seguido el método descrito en la preparación de **1a** pero usando una concentración de los reactivos 4 veces menor para que **1a** se mantenga en disolución. A continuación, se añade el ligando *N*-dador correspondiente en exceso e inmediatamente se obtiene un precipitado azul de **2** o **3** que se aísla con unos rendimientos del 60 y del 70%, respectivamente. Ambos productos se han obtenido también por reacción solvotermal a 150 °C durante 8 horas de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$, 9-Hatc y el ligando *N*-dador correspondiente en estequiometría 1:6:12. De esta manera, se

obtienen los compuestos con rendimientos bastante menores (20 y 34%, respectivamente) pero se forman monocristales aptos para difracción de rayos X. Se ha estudiado si un tiempo de reacción de hasta 3 días da lugar a mayores rendimientos pero no se ha observado ninguna mejora. La reacción solvothermal activada por microondas de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$, 9-Hatc y piridina o 4-cianopiridina en estequiometría 1:6:12, no permite obtener ni **2** ni **3**, ya que se forma **4** cuando el ligando *N*-dador es piridina y un compuesto no identificado cuando el ligando *N*-dador es 4-cianopiridina (esquema 4.A.1).

Cuando los compuestos mononucleares **2** y **3** se disuelven en diclorometano, experimentan un proceso de dimerización con condensación de una molécula de agua en el que se forman los compuestos dinucleares **4** y **5**, respectivamente (esquema 4.A.1). Así, la mera disolución de **2** y **3** en este disolvente y la evaporación del mismo permite aislar fácilmente los productos con un rendimiento del 84 y del 80%, respectivamente. El compuesto **4** también ha sido preparado mediante síntesis solvothermal activada por microondas a partir de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$, 9-Hatc y piridina en estequiometría 1:6:12, con un rendimiento del 57% (esquema 4.A.1). Es importante destacar que este rendimiento es ligeramente superior al obtenido con el otro método ya que se trata de una síntesis en un solo paso. Se han obtenido cristales de **4** aptos para difracción de rayos X de monocristal por difusión de hexano en una disolución en diclorometano del compuesto. Aunque se ha seguido el mismo procedimiento con disoluciones de **5** en diversos disolventes como acetona, diclorometano o thf, no ha sido posible obtener muestras cristalinas del mismo.

La reacción de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$, 9-Hatc y piridina en estequiometría 1:6:12 en condiciones solvotermales a 150 °C durante 8 horas no solo permite obtener **2**, sino que también se obtiene **6** con un rendimiento del 38% (esquema 4.A.1). Se han variado diversos parámetros como el tiempo, la temperatura o los disolventes para intentar obtener **6** como fase única. Sin embargo, y a pesar de los esfuerzos realizados, no ha sido posible obtenerlo con un mayor rendimiento.

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojo de **1–6** (figuras 4.A.2–4.A.8) presentan las absorciones correspondientes a los modos de vibración de tensión antisimétrica y simétrica del grupo COO. Estas bandas, que son generalmente muy intensas, se encuentran en el

intervalo de frecuencias $1620\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$. La diferencia de energía entre estas bandas depende del tipo de modo de coordinación del grupo carboxilato. En general, esta diferencia es mayor si el grupo carboxilato actúa como monodentado que si actúa como puente y las diferencias más pequeñas se observan cuando el modo de coordinación es quelato (Nakamoto, 2009).

Sin embargo, es importante destacar que los espectros infrarrojo de estos compuestos presentan también bandas $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{C-N})_{\text{ar}}$ en la misma zona. Además, la existencia de enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno carbonílicos de los grupos carboxilato monodentados y átomos de hidrógeno de otros ligandos, puede hacer que las bandas $\nu_{\text{a}}(\text{COO})$ se encuentren desplazadas a menores valores de frecuencia. De esta manera, la frecuencia a la que aparecen estas tensiones se parece a la observada en los ligandos carboxilato con modo de coordinación puente. Por estos motivos, la asignación de las bandas $\nu(\text{COO})$ puede resultar complicada en muchas ocasiones. Aun así, se propone a continuación una asignación de estas bandas para los compuestos **1–6** (tabla 4.A.1).

Tabla 4.A.1. Bandas en el espectro IR de los ligandos carboxilato de **1–6** y su asignación a distintos modos de coordinación.

	$\nu_{\text{a}}(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\Delta(\nu_{\text{a}}-\nu_{\text{s}})$ (cm^{-1})	Modo de coordinación
1a	1620	1394	226	Monodentado
	1568		174	
1b	1624	1395	229	Monodentado
	1572		177	
2	1604	1391	213	Monodentado
	1580		189	
3	1605	1391	214	Monodentado
	1567		176	
4	1602	1392	210	Monodentado
	1572		180	Puente
5	1606	1391	215	Monodentado
	1560		169	Puente
6	1595	1392	203	Puente

Los espectros infrarrojo de **1a** y **1b** son muy similares. La única diferencia significativa es una banda muy intensa a 1674 cm^{-1} en el espectro de **1b**. Esta banda es debida al grupo carbonilo del ácido H_2datc presente en **1b**.

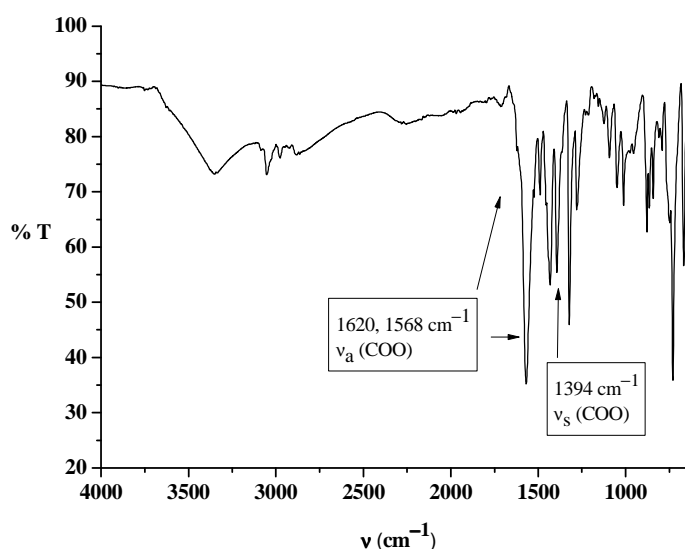


Figura 4.A.2. Espectro infrarrojo de **1a**.

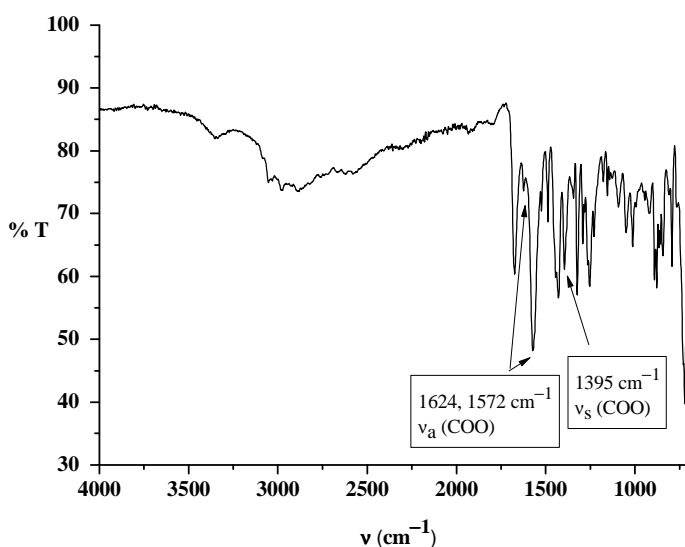
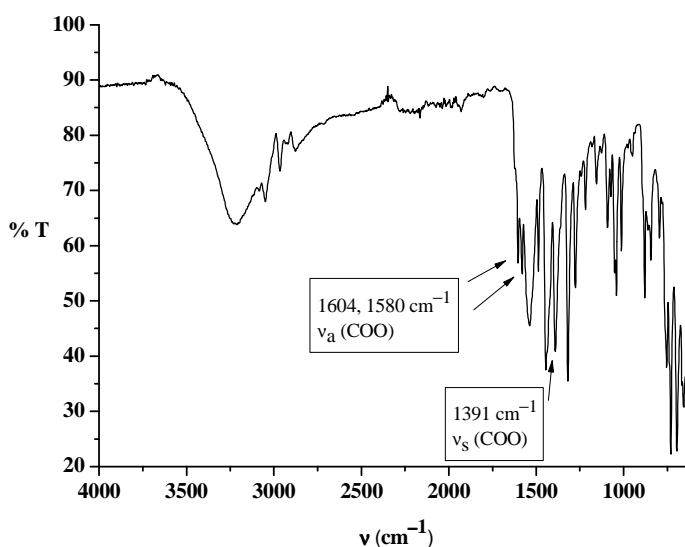
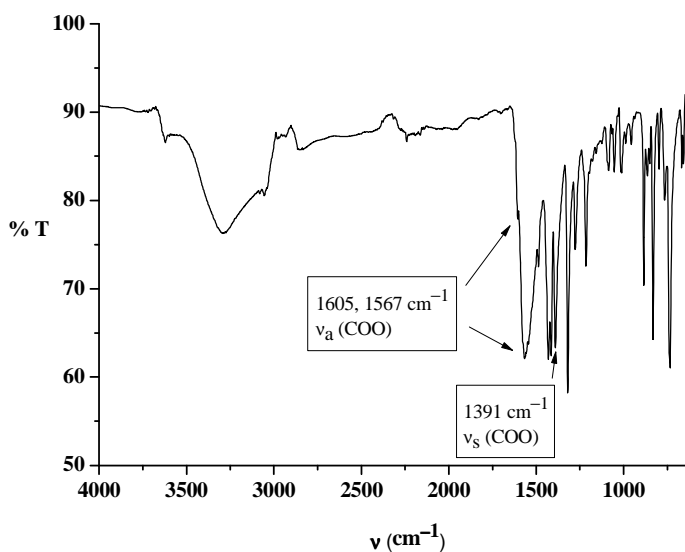


Figura 4.A.3. Espectro infrarrojo de **1b**.

La banda correspondiente al modo de vibración antisimétrica del grupo carboxilato se encuentra desdoblada en los espectros infrarrojo de **1a**, **1b**, **2** y **3**. Por este motivo se muestran dos valores distintos de $\Delta(v_a - v_s)$ en la tabla 4.A.1 (226 y 174 cm^{-1} para **1a**, 229 y 177 para **1b**, 213 y 189 cm^{-1} para **2** y 214 y 176 cm^{-1} para **3**).

Figura 4.A.4. Espectro infrarrojo de **2**.Figura 4.A.5. Espectro infrarrojo de **3**.

La formación de numerosos enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno carbonílicos de los grupos carboxilato monodentados y los átomos de hidrógeno de otros ligandos en **1b**, **2** y **3** (véase el estudio estructural) hace que la banda $\nu_a(\text{COO})$ más intensa sea la de menor frecuencia, cuyos valores de $\Delta(\nu_a-\nu_s)$ son más parecidos a los observados en ligandos carboxilato puente. Aunque la estructura cristalina de **1a** no ha sido resuelta, parece razonable pensar que el modo de coordinación es el mismo en los cuatro compuestos debido a la similitud encontrada en los espectros infrarrojo de **1a**, **1b**, **2** y **3**. No obstante, tampoco se puede descartar que la coordinación de **1a** sea

análoga a la de los compuestos dímeros **4** y **5** debido a la tendencia a dimerizar que tienen estos compuestos.

En los espectros infrarrojo de **4** y **5** se han encontrado dos bandas correspondientes a la tensión $\nu_a(\text{COO})$ y, por lo tanto, también se muestran dos valores de $\Delta(\nu_a-\nu_s)$, para cada compuesto, en la tabla 4.A.1 (210 y 180 cm^{-1} para **4** y 215 y 169 cm^{-1} para **5**). En este caso, la tensión $\nu_a(\text{COO})$ encontrada a mayor frecuencia se debe a la presencia de ligandos carboxilato con un modo de coordinación monodentado y la tensión encontrada a menor frecuencia a ligandos carboxilato con un modo de coordinación puente (véase la sección estructural).

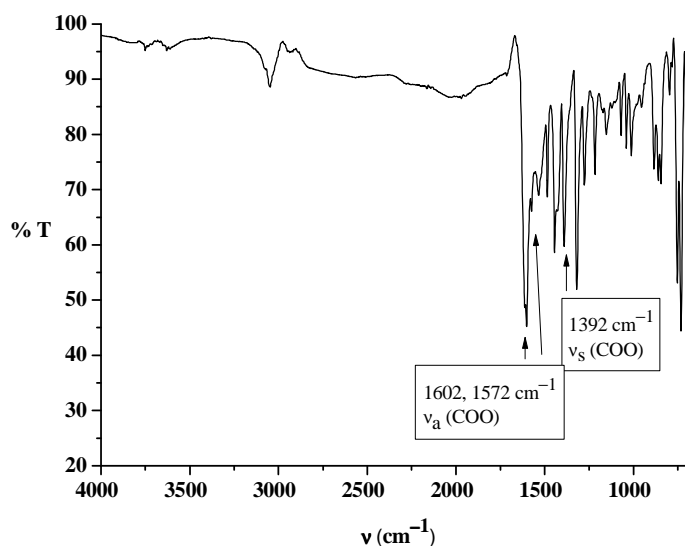


Figura 4.A.6. Espectro infrarrojo de **4**.

En el espectro infrarrojo de **6** se ha asignado un único valor de $\Delta(\nu_a-\nu_s)$ (203 cm^{-1}) que se corresponde con un modo de coordinación puente para el ligando carboxilato (véase la sección estructural).

También cabe destacar que en los espectros infrarrojo de **1a**, **1b**, **2** y **3** se puede observar claramente la presencia de bandas anchas en torno a 3250 cm^{-1} debidas a vibraciones de tensión O-H. Además, los espectros infrarrojo de **3** y **5** muestran bandas débiles, debidas al grupo ciano del ligando 4-cianopiridina, a 2241 y 2237 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas aparecen a la misma frecuencia que en el ligando libre, lo que indica que el grupo ciano no se ha coordinado.

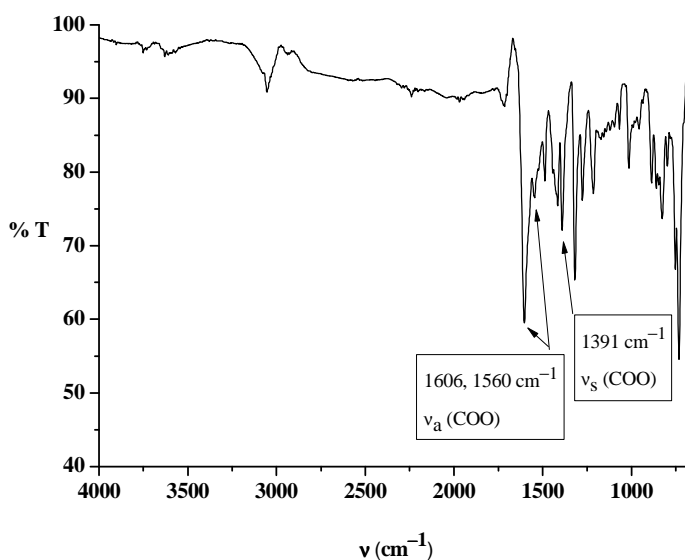


Figura 4.A.7. Espectro infrarrojo de 5.

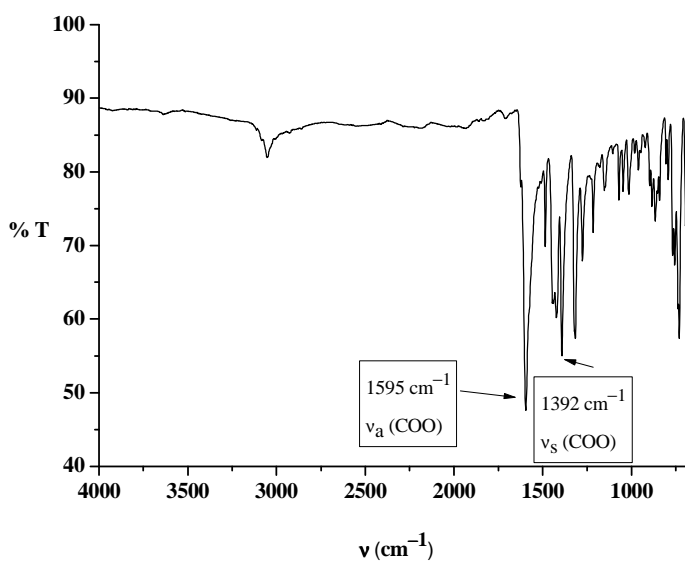


Figura 4.A.8 Espectro infrarrojo de 6.

3. Espectroscopia electrónica

Se han registrado los espectros electrónicos de **2–5** en estado sólido (figura 4.A.9) y en disolución de diclorometano (figura 4.A.10) y de acetona (figura 4.A.11). Los espectros electrónicos se han registrado en el rango 200–1200 nm pero solo se muestra el intervalo 450–1200 nm donde no absorben ni el teflón ni los disolventes empleados. La banda observada en torno a 860 nm en los espectros en estado sólido se

debe a la utilización de teflón como referencia para establecer la línea base. Los datos extraídos de las medidas se muestran en la tabla 4.A.2.

Tabla 4.A.2. Absorciones de **2–6** en estado sólido y en disolución de diclorometano y acetona en la zona visible e infrarrojo cercano y su asignación en un entorno octaédrico. La absorptividad molar calculada se muestra entre paréntesis.

	T (°C)	$\lambda (^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g})$ (nm) [ϵ (l·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹)]	$\lambda (^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g)$ (nm)* [ϵ (l·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹)]	$\lambda (^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F))$ (nm) [ϵ (l·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹)]
2	Sólido	1023	—	618
	En CH ₂ Cl ₂	1091 (15)	—	641 (30)
	En acetona	1095 (7)	750 (2)	653 (7)
3	Sólido	1022	728	612
	En CH ₂ Cl ₂	1091 (12)	748 (10)	653 (16)
	En acetona	1097 (9)	748 (8)	651 (12)
4	Sólido	1075	756	636
	En CH ₂ Cl ₂	1068 (26)	754 (20)	640 (40)
	En acetona	1072 (26)	748 (14)	654 (25)
5	Sólido	1073	755	637
	En CH ₂ Cl ₂	1071 (16)	756 (17)	653 (23)
	En acetona	1092 (14)	752 (4)	662 (8)

* hombros.

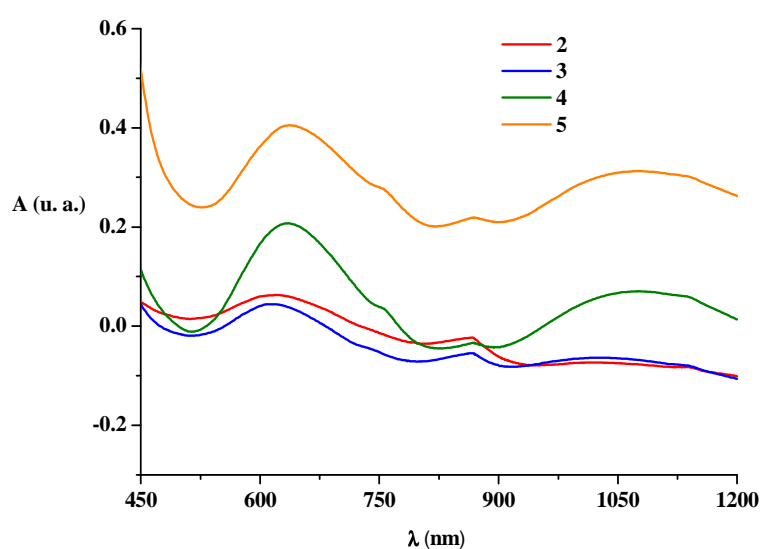


Figura 4.A.9. Espectros electrónicos de **2–5** en estado sólido.

Para un ion d^8 con geometría octaédrica existen tres transiciones electrónicas permitidas por la regla de selección de espín: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ y $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$.

Sin embargo, la regla de selección de Laporte, menos restrictiva que la anterior, establece que solo las transiciones entre términos con un ΔL (número cuántico orbital angular) de ± 1 están permitidas. Por lo tanto, transiciones $d-d$, como las mencionadas anteriormente, estarían prohibidas. En la práctica se observan con valores de absorptividad molar bajos. Estos valores son más altos si en el centro metálico no hay un centro de inversión. Cabe destacar también que, aunque la regla de selección de espín es bastante restrictiva, en ocasiones también es posible observar alguna transición entre términos energéticos con distinta multiplicidad de espín.

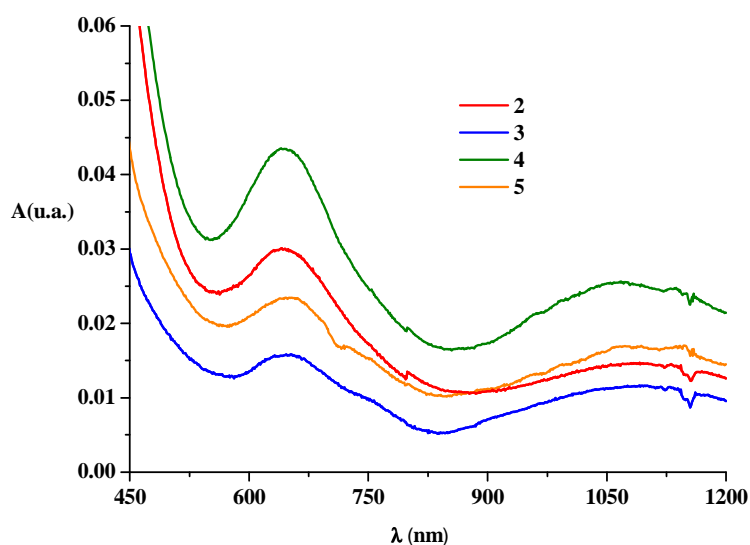


Figura 4.A.10. Espectros electrónicos de 2–5 en disolución de diclorometano.

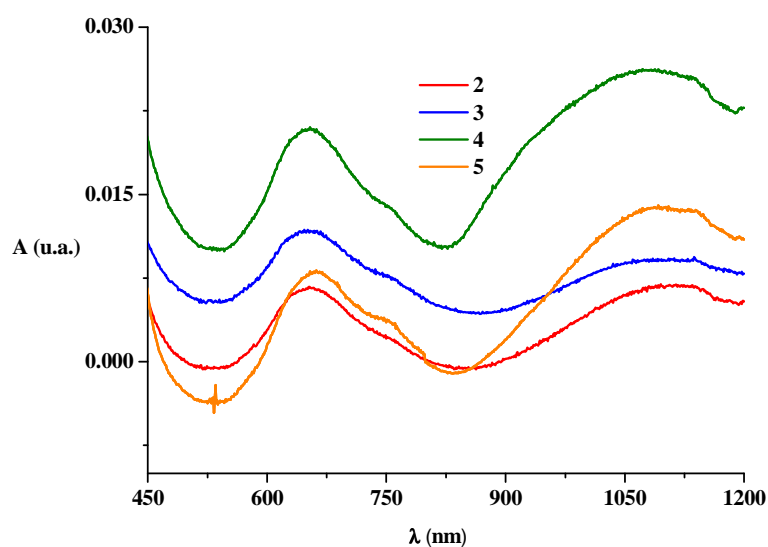


Figura 4.A.11. Espectros electrónicos de 2–5 en disolución de acetona.

Los espectros electrónicos de **2–5** en estado sólido (figura 4.A.9) muestran en todos los casos dos bandas anchas. La primera de ellas, a valores más bajos de energía (1022–1075 nm), corresponde a la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ y la segunda (612–637 nm) a la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$. No se distingue la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ porque aparece en la región ultravioleta del espectro, donde también absorbe el teflón que se utilizó como blanco. En los espectros de **3–5** también es posible observar en el intervalo (728–756 nm) hombros causados por la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$, prohibida por espín, que se observa por la mezcla de los estados electrónicos 1E_g y ${}^3T_{1g}(F)$. Todas las transiciones aparecen a valores de energía mayores (menores longitudes de onda) en los compuestos mononucleares (**2** y **3**) porque en los compuestos dinucleares (**4** y **5**) el desdoblamiento que producen los ligandos puente es menor al estar compartidos entre dos centros metálicos. Los espectros electrónicos en disolución de diclorometano y acetona (figuras 4.A.10 y 4.A.11, respectivamente) muestran en todos los casos bandas a valores energéticos más similares a los observados en los espectros de **4** y **5** en estado sólido (tabla 4.A.2). Esto indica que probablemente también en acetona las especies mononucleares **2** y **3** se condensan dando lugar a especies dinucleares, como se ha comprobado en diclorometano.

Los valores de absorptividad molar calculados se muestran también en la tabla 4.A.2. Estos valores son bajos como corresponde a transiciones *d-d* en complejos octaédricos.

4. Análisis termogravimétrico

Los datos obtenidos de los estudios termogravimétricos de los compuestos **1a**, **2–6** se muestran en la tabla 4.A.3 y las curvas termogravimétricas en la figura 4.A.12.

La curva termogravimétrica de **1a** muestra tres pérdidas de peso. La primera de ellas, que tiene lugar en el intervalo de temperaturas 40–120 °C, se corresponde con una pérdida de una molécula de etanol y dos de agua por mol y da lugar a $[\text{Ni}(9\text{-atc})_2]$. Este intermedio es estable hasta 310 °C, cuando se comienza a descomponer para formar $[\text{Ni}(9\text{-atc})]$. El calentamiento por encima de 365 °C da lugar a la formación de NiO.

Los termogramas de los compuestos **2** y **3** muestran curvas similares en las que se observan cuatro pérdidas de peso. Los compuestos **2** y **3** son térmicamente estables hasta 60 y 80 °C, respectivamente. Cuando se aumenta la temperatura, se observa una pérdida de peso a 85 y 115 °C que se corresponde con la formación de $[\text{Ni}(9\text{-$

atc)₂(OH₂)₂(py)₂] y [Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(4-cpy)₂]. Un incremento de la temperatura conduce a la formación de [Ni(9-atc)₂(OH₂)₂] en ambos casos. Este producto es estable hasta unos 320 °C, momento en el que se forma [Ni(9-atc)]. Por último, ambos compuestos forman NiO a 360 y 350 °C.

Tabla 4.A.3. Pérdidas de peso y especies intermedias encontradas en los termogramas de **2–6**.

	T (°C)	Producto formado	Pérdida de peso teórica (%)	Pérdida de peso experimental (%)
1a	40	[Ni(9-atc) ₂]	14.1	15.2
	310	[Ni(9-atc)]	52.1	57.8
	365	NiO	87.2	87.3
2	60	[Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂ (py) ₂]	11.7	15.5
	85	[Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂]	31.8	34.0
	320	[Ni(9-atc)]	64.6	63.9
	360	NiO	90.5	89.5
3	80	[Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂ (4-cpy) ₂]	8.0	11.3
	115	[Ni(9-atc) ₂ (OH ₂) ₂]	33.6	38.5
	320	[Ni(9-atc)]	65.5	63.2
	350	NiO	90.8	90.2
4	85	[Ni ₂ (9-atc) ₄]	25.7	27.7
	330	[Ni(9-atc)]	58.7	60.0
	385	NiO	88.4	83.7
5	85	[Ni ₂ (9-atc) ₄]	32.2	29.4
	305	[Ni(9-atc)]	62.0	60.4
	375	NiO	89.9	87.2
6	100	[Ni ₂ (9-atc) ₄]	15.5	13.6
	240	[Ni ₂ (9-atc) ₃]	28.9	32.7
	350	[Ni(9-atc)]	54.5	63.2
	385	NiO	88.4	87.2

Las curvas termogravimétricas de **4** y **5** muestran un proceso de descomposición en tres etapas. A unos 85 °C comienza a formarse el compuesto [Ni₂(9-atc)₄], cuya descomposición para dar [Ni(9-atc)] se observa a 330 °C en la curva de **4** y a 305 °C en la curva de **5**. El calentamiento de esta especie da lugar a la formación de NiO en ambos casos.

La descomposición del compuesto **6** tiene lugar en cuatro etapas. El compuesto es estable hasta 100 °C, temperatura a partir de la cual pierde los ligandos piridina para

formar el compuesto $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_4]$, ya observado en los termogramas de **4** y **5** a una temperatura similar. A unos 240 °C se produce la pérdida de un ligando 9-atc para formar $[\text{Ni}_2(9\text{-atc})_3]$, que a unos 350 °C se descompone a $[\text{Ni}(9\text{-atc})]$ y a 385 °C a NiO.

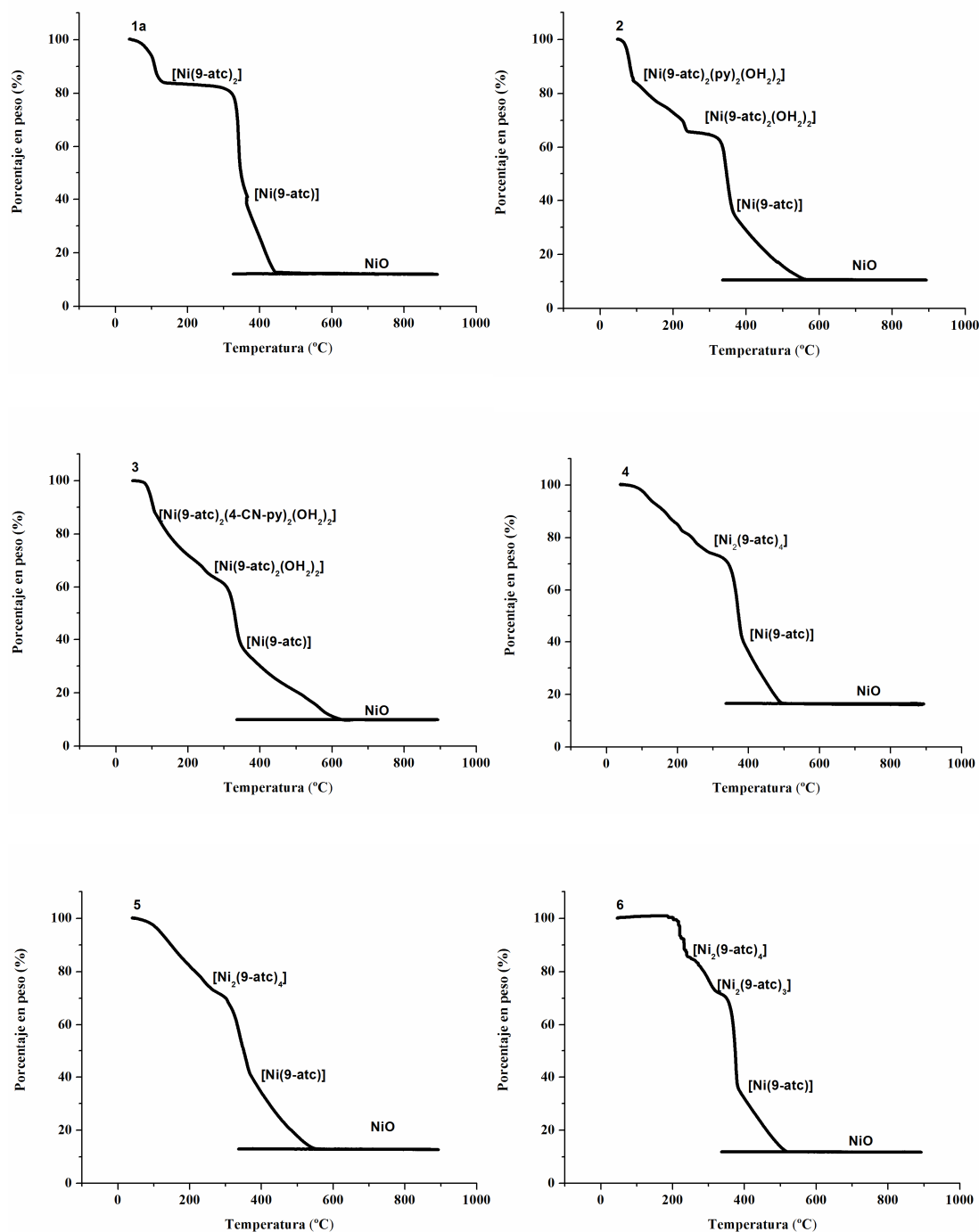


Figura 4.A.12. Curvas termogravimétricas de **1a**, **2–6**.

Las diferencias más importantes entre los valores de porcentaje de peso teórico y experimental son achacables al hecho de que no haya rangos de estabilidad importantes para las especies intermedias en la mayoría de los procesos.

Es importante destacar que el intermedio [Ni(9-atc)] aparece en los seis termogramas. Este compuesto se comienza a formar a temperaturas comprendidas en el intervalo 310–350 °C.

El producto final es en todos los casos NiO, que se comienza a formar en el intervalo 360–385 °C. La identificación de este último producto se llevó a cabo en todos los casos por difracción de rayos X de polvo (figura 4.A.13).

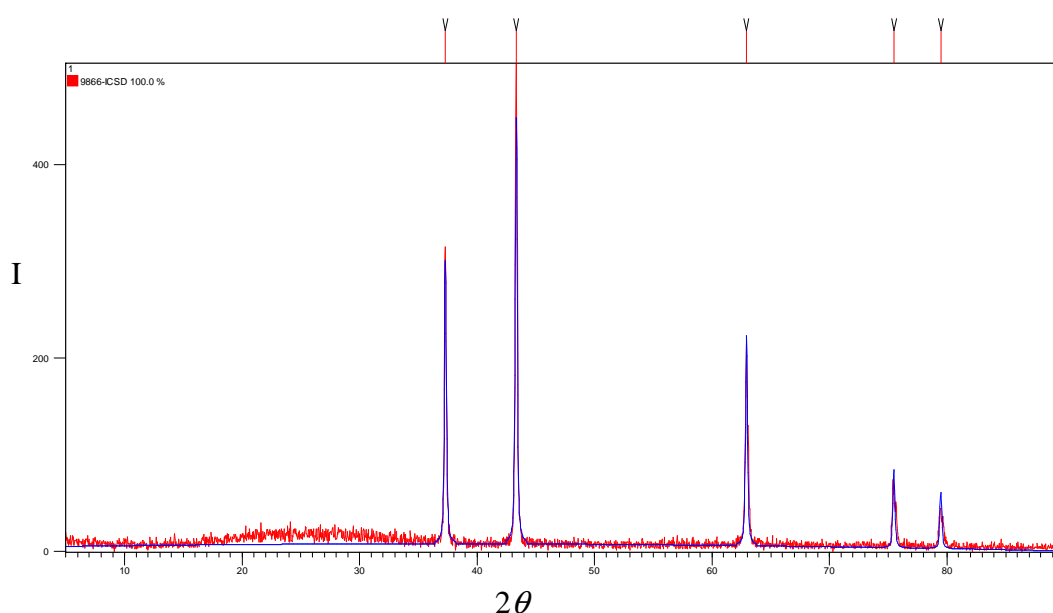


Figura 4.A.13. Refinamiento Rietveld del NiO obtenido tras el análisis termogravimétrico de **1a**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

5. Estudio estructural por rayos X de monocristal

Los monocristales con los que se resolvieron las estructuras cristalinas de los compuestos que aparecen en esta sección fueron obtenidos utilizando diversos métodos. Los monocristales de **1b** se formaron al evaporar lentamente una disolución de las aguas madres obtenidas en la síntesis de **1a**. Los monocristales de **2**, **3** y **6**, en cambio, se obtuvieron directamente mediante síntesis solvotermales y los de **4** por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano. A pesar de los numerosos intentos llevados a cabo, no fue posible obtener monocristales de los compuestos **1a** y **5**.

En el anexo C se muestran las tablas con los datos cristalográficos y de refinamiento más importantes de las estructuras resueltas. Los valores de las distancias y ángulos de enlace se encuentran en todos los casos dentro de lo esperable para la naturaleza de los compuestos y la geometría propuestas (Dojer *et al.* 2012; Panina *et al.* 2012; Carlsson y Nordlander, 2010; Kounavi *et al.* 2010; Zhu *et al.* 2010; Titis *et al.* 2007; Barooah *et al.* 2006; Karmakar *et al.* 2006 a; Carlsson *et al.* 2004; Lee *et al.* 2002; Barrios y Lippard, 1999; Eremenko *et al.* 1999; Volkmer *et al.* 1996; Morooka y Ohba, 1992; Kirillova *et al.* 1980). El valor de la distancia Ni-O se encuentra en todos los casos en el intervalo 2.003–2.177 Å y el de la distancia Ni-N en el intervalo 2.018–2.136 Å.

[Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(EtOH)₂] \cdot 2H₂datc (**1b**)

La estructura del compuesto **1b** muestra un átomo de níquel con entorno de coordinación octaédrico NiO₆. El centro metálico está coordinado a dos 9-atc monodentados, dos moléculas de agua y a dos moléculas de etanol, cada pareja en disposición *trans* (figura 4.A.14 izquierda).

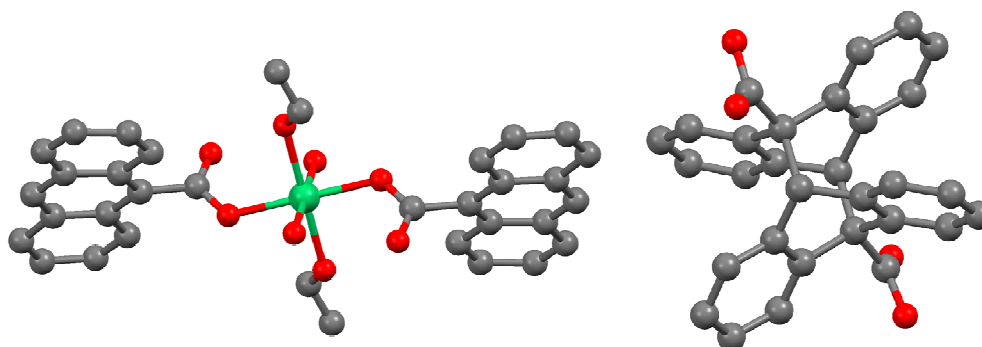


Figura 4.A.14. Izquierda: Entorno de coordinación del átomo de níquel de **1b**. Derecha: Molécula de H₂datc.

La unidad asimétrica de **1b** está compuesta por media unidad de un complejo NiO₆ que cristaliza junto con una molécula de ácido heptaciclo [8.6.6.6^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{17,22}.0^{23,28}] octacosano-3,5,7,11,13,15,17,19,21,23,25,27 n-dodecaen-1,9-dicarboxílico (H₂datc) (figura 4.A.14 derecha). La estructura cristalina del ácido carboxílico H₂datc no había sido resuelta con anterioridad aunque sí se conoce la estructura de algunos ésteres de dicho ácido (Zhu *et al.* 2011; Zouev *et al.* 2011; Al-Kaysi *et al.* 2006).

En la estructura de **1b** se establecen diversos enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares (figura 4.A.15). Los enlaces intramoleculares se establecen entre el átomo de oxígeno de los ligandos carboxilato no coordinados al centro de níquel (O2) y el átomo de hidrógeno de las moléculas de agua (O3). Los enlaces de hidrógeno intermoleculares unen los átomos de oxígeno O1 y O2 de los ligandos carboxilato con los átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de oxígeno O8 y O5 de la molécula H₂datc y los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de oxígeno O3 y O4 con los átomos de oxígeno O7 y O6 de la molécula de H₂datc. De esta manera, se forma una red bidimensional a través de los enlaces de hidrógeno (figura 4.A.16). La red bidimensional puede ser descrita topológicamente (Blatov, 2006), considerando las unidades metálicas y las moléculas de H₂datc como nodos, como una red binodal tetra- (complejo) y di-conectada (H₂datc) con símbolo $(8^4.12^2)(8)_2$ (figura 4.A.17 arriba). Estas láminas formadas por enlaces de hidrógeno se apilan de manera paralela en la dirección [100] (figura 4.A.17 abajo).

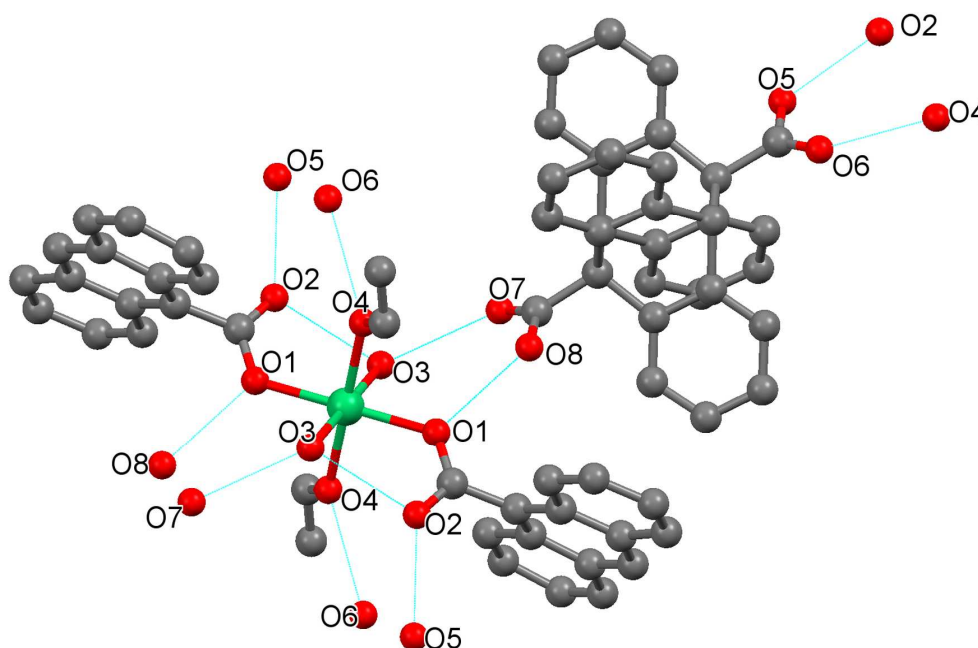


Figura 4.A.15. Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de **1b**.

En los esquemas 4.A.2 y 4.A.3 se muestra el mecanismo propuesto para la formación de **1b**. En primer lugar, se produce la reacción entre dos ligandos 9-atc coordinados a dos átomos de níquel distintos, formándose dos enlaces C-C y rompiéndose la aromaticidad de los anillos aromáticos centrales (esquema 4.A.2). Como

el dicarboxilato es una base más fuerte que el carboxilato, el 9-Hatc protona al dicarboxilato y le sustituye en la esfera de coordinación del níquel (esquema 4.A.3).

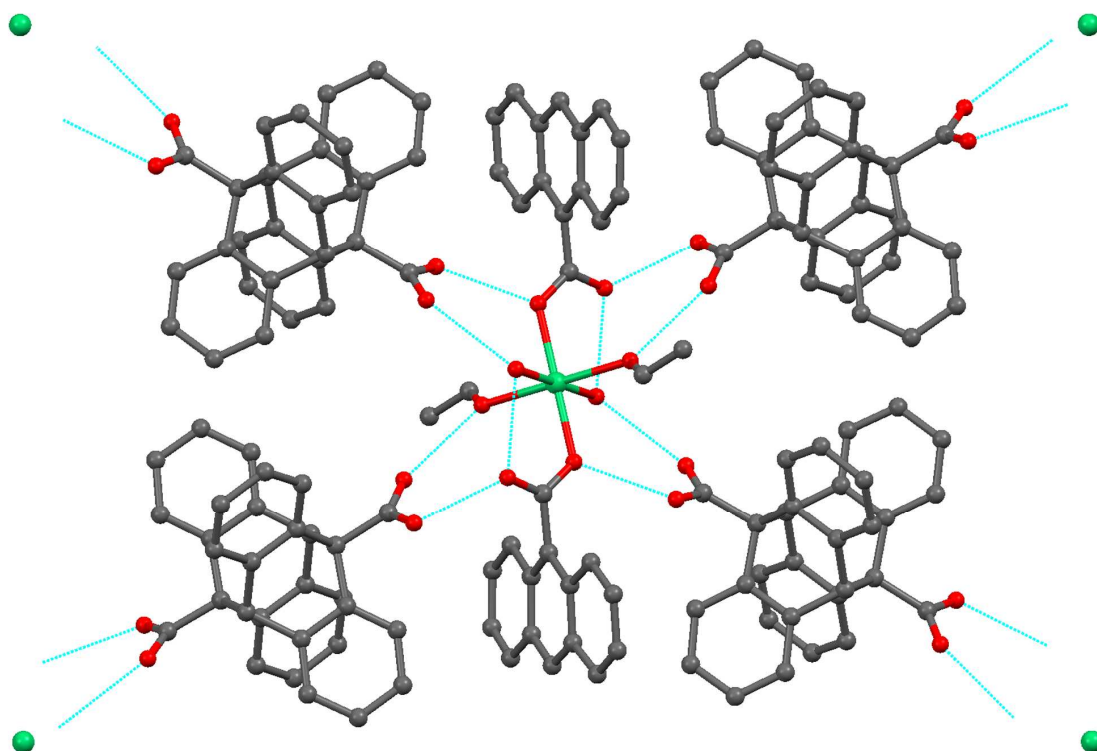


Figura 4.A.16. Red bidimensional formada a partir de enlaces de hidrógeno en la estructura de **1b**.

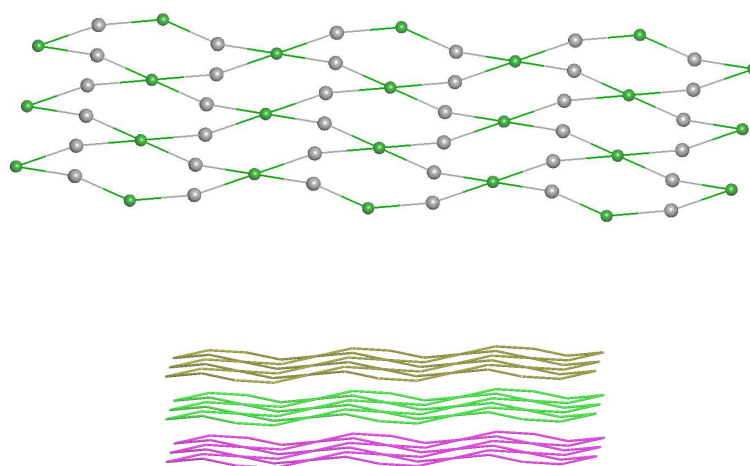
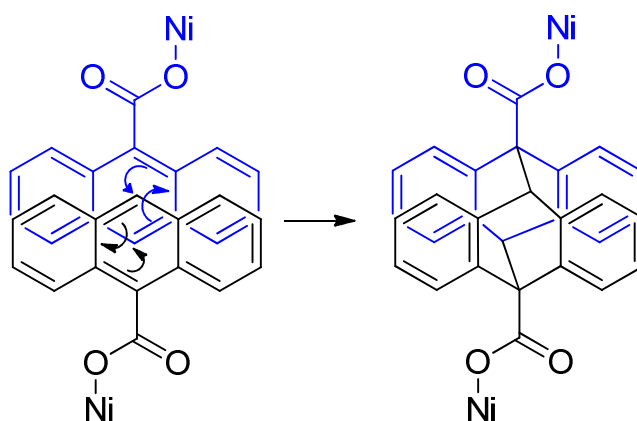
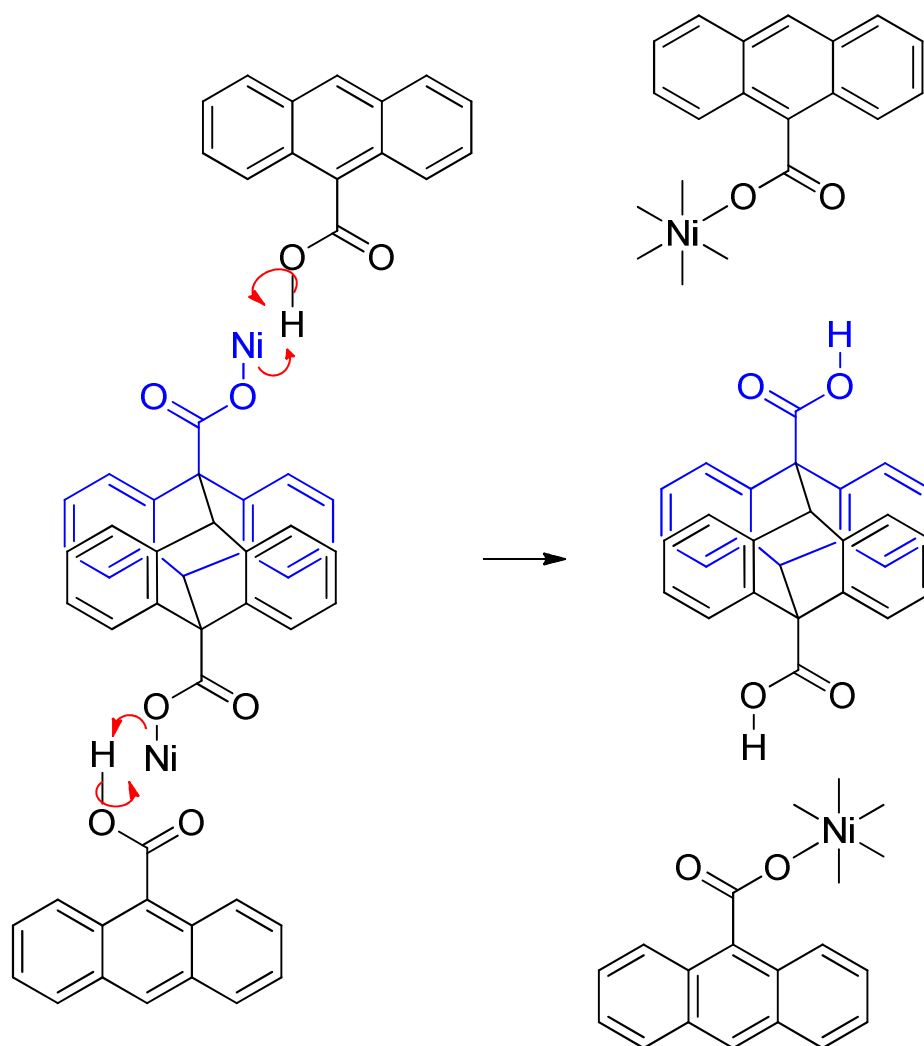


Figura 4.A.17. Red binodal tetra- y di-conectada de **1b**. En verde se muestran los nodos que representan las unidades metálicas y en gris los nodos que representan las moléculas de H₂datc (arriba). Disposición paralela de las láminas (abajo).



Esquema 4.A.2. Primera etapa del mecanismo propuesto para la formación de H₂datc.



Esquema 4.A.3. Segunda etapa del mecanismo propuesto para la formación de H₂datc.

[Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(py)₂]·2EtOH (2) y [Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(4-cpy)₂]·H₂O·EtOH (3)

La coordinación de los átomos de níquel de **2** y **3** es octaédrica NiN₂O₄. En ambas estructuras el átomo de níquel está coordinado a dos ligandos 9-atc monodentados, dos ligandos agua y dos ligandos *N*-dadores, todos ellos en disposición *trans*. El ligando *N*-dador es piridina en **2** y 4-cianopiridina en **3**. La unidad asimétrica de ambos compuestos está formada por las moléculas representadas en la figura 4.A.18, que cristalizan junto con dos moléculas de etanol en **2**, y una molécula de etanol y una molécula de agua en **3**.

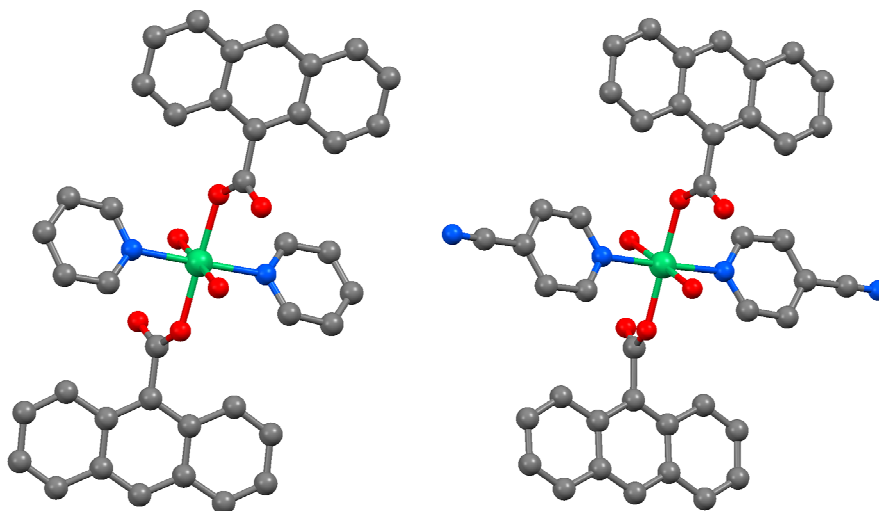


Figura 4.A.18. Entornos de coordinación de los átomos de níquel de **2** (izquierda) y **3** (derecha).

Los valores de las distancias y ángulos de enlace de **2** y **3**, son similares a los encontrados en **1b** y en diversos ejemplos de complejos de níquel de composición [Ni(O₂CR)₂(OH₂)₂L₂] (L = piridina, 3-aminopiridina, 4-aminopiridina) (*Dojer et al. 2012; Barooah et al. 2006*).

En las estructuras de **2** y **3** se observan enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los átomos de hidrógeno de los ligandos agua y los oxígenos carbonílicos más cercanos. En ambos casos existen además enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de hidrógeno restantes de las moléculas de agua y los átomos de oxígeno de las dos moléculas de disolvente y entre los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de oxígeno de ambas moléculas de disolvente y los oxígenos carbonílicos más cercanos. En la figura 4.A.19 se muestra como ejemplo los enlaces de hidrógeno observados en **3**. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares forman una red monodimensional en las dos estructuras (figura 4.A.20). La red puede ser descrita topológicamente, considerando las

unidades metálicas y las moléculas de disolvente como nodos, y los enlaces de hidrógeno como conectores, como una red binodal tetra- y di-conectada con símbolo $(4^2)(4)_2$ (figura 4.A.21, arriba). Las cadenas siguen la dirección $[100]$ y se disponen de forma que sus ejes quedan paralelos pero con distinta inclinación (figura 4.A.21, abajo).

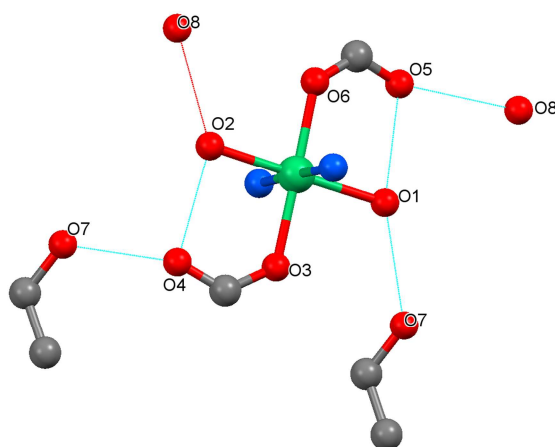


Figura 4.A.19. Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de **3**. Los anillos aromáticos se han omitido por simplicidad. Los átomos O7 y O8 pertenecen a las moléculas de etanol y agua, respectivamente.

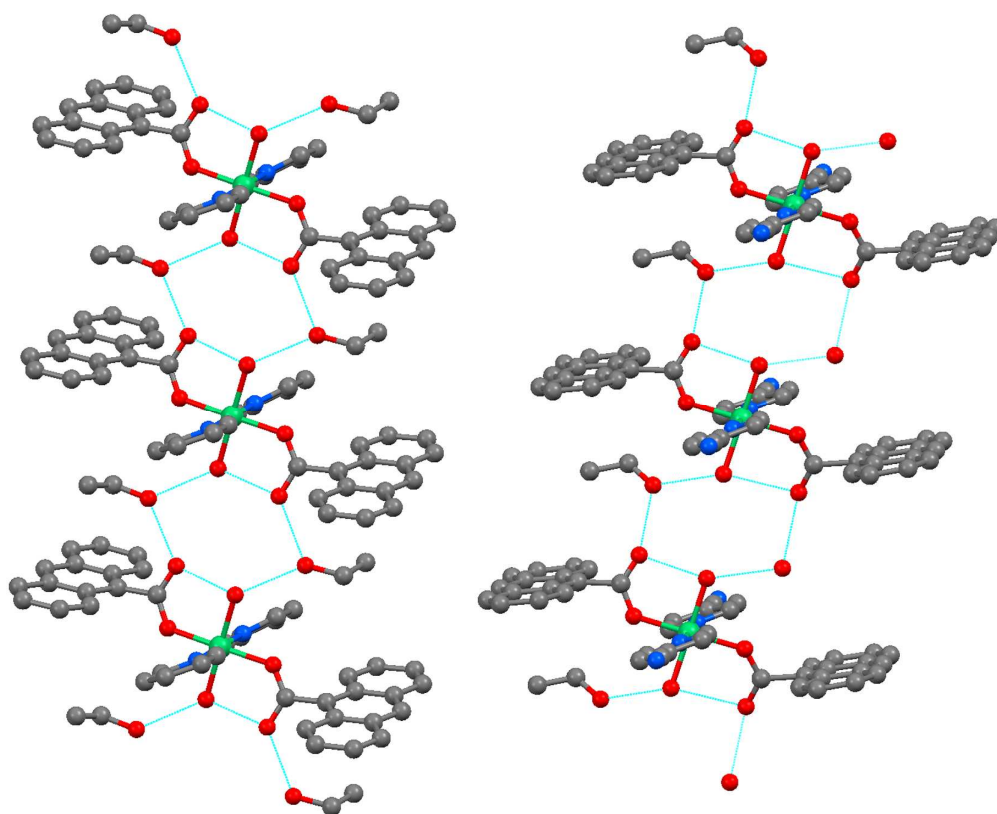


Figura 4.A.20. Red monodimensional formada por los enlaces de hidrógeno en la estructura de **2** (izquierda) y **3** (derecha).

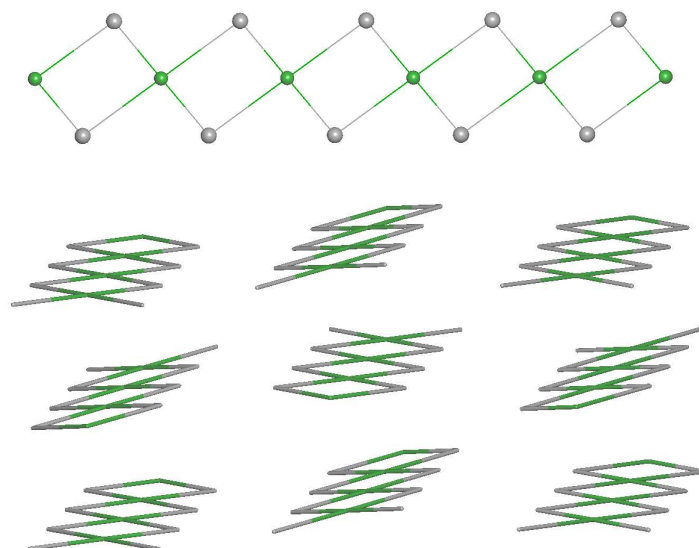


Figura 4.A.21. Red binodal tetra- y di-conectada de **2** y **3**. En verde se muestran los nodos que representan las unidades metálicas y en gris los nodos que representan las moléculas de disolvente (arriba). Disposición de las cadenas (abajo).

[Ni₂(9-atc)₄(OH₂)(py)₄]·H₂O (4**) y [Ni₂(9-atc)₄(OH₂)(4-cpy)₄]·2H₂O (**5**)**

El compuesto **4** está formado por unidades dimetálicas de níquel en las que los centros metálicos presentan coordinación octaédrica NiN₂O₄. Los átomos de níquel que componen la unidad dimetálica están unidos por tres ligandos puente; una molécula de agua y dos 9-atc. Dos ligandos piridina en disposición *cis* y un ligando 9-atc monodentado completan la esfera de coordinación de cada uno de los átomos de níquel (figura 4.A.22). El compuesto cristaliza junto con una molécula de agua por unidad dimetálica.

La unidad asimétrica de **4** está formada por dos especies dimetálicas cristalográficamente diferentes en las que las distancias metal-metal son 3.625 (Ni1...Ni2) y 3.577 Å (Ni3...Ni4). Los átomos de níquel son quirales: Ni1 y Ni2 tienen configuración OC-6-44-A (figura 4.A.22 arriba) y Ni3 y Ni4 configuración OC-6-44-C (figura 4.A.22 abajo). La estructura cristalina es aquiral ya que contiene un centro de inversión y los enantiómeros de ambas unidades dinucleares se generan por simetría en el cristal.

En la estructura de **4** solo existen enlaces de hidrógeno intramoleculares que se establecen entre los átomos de hidrógeno de la molécula de agua puente y los átomos de oxígeno carbonílicos de los dos ligandos carboxilato monodentados (figura 4.A.22).

Se han descrito ya varios ejemplos de estructuras de compuestos moleculares similares a **4**, con ligandos carboxilato tanto aromáticos (*Karmakar et al. 2006 a y b*) como no aromáticos (*Ye et al. 2002; Eremenko et al. 1999; Turpeinen, 1977*). Solo dos de ellas, con ligandos tipo diamina, son quirales: $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2]$ (bpy = 2,2'-bipiridina) (*Eremenko et al. 1999*) y $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_4(\text{OH}_2)(\text{tmea})_2]$ (tmea = *N,N,N',N'*-tetrametiletano-1,2-diamina) (*Turpeinen, 1977*).

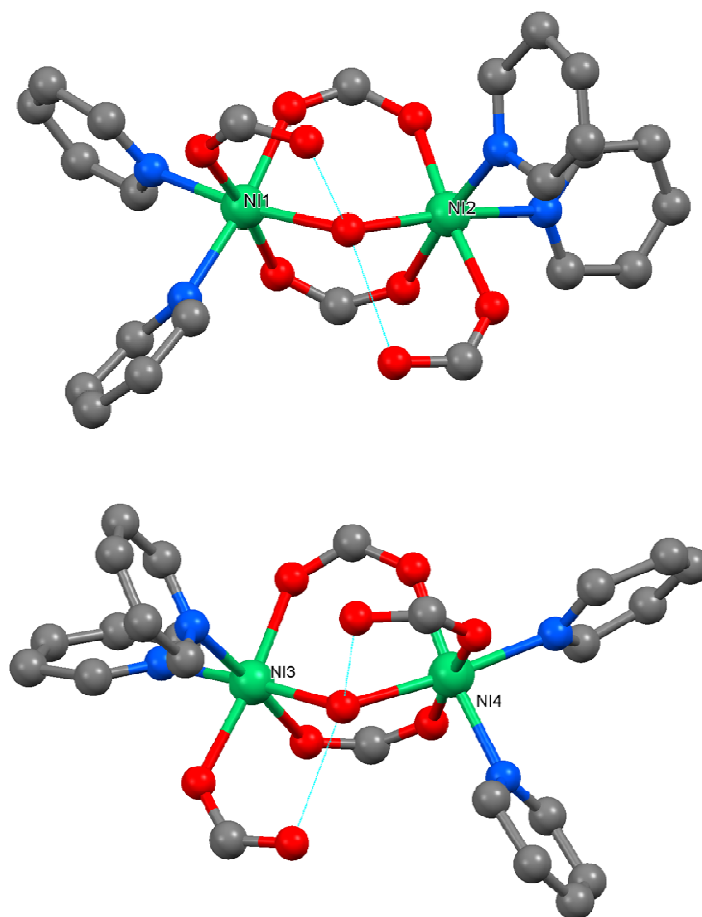


Figura 4.A.22. Unidades dimetálicas constituyentes de **4** y sus enlaces de hidrógeno. Los anillos aromáticos de los ligandos 9-atc se han omitido por claridad.

La estructura de **5** no ha podido ser resuelta por rayos X de monocristal ya que las muestras obtenidas no son cristalinas. Sin embargo, los espectros electrónico e infrarrojo de este compuesto son muy similares a los de **4**. Además, la espectrometría de masas realizada en ambos compuestos muestra las mismas fragmentaciones para ambos compuestos, lo que refuerza la idea de que ambos podrían presentar una estructura análoga.

[Ni₂(9-atc)₄(py)₂] (6)

El compuesto **6** tiene una estructura con unidades dimetálicas tipo *paddlewheel* en la que cuatro ligandos 9-atc se coordinan formando puentes entre los átomos de níquel de la unidad dimetálica y las posiciones axiales quedan ocupadas por dos moléculas de piridina. Los átomos de níquel tienen geometría de pirámide de base cuadrada NiNO₄. Los átomos de oxígeno forman la base de la pirámide y el átomo de nitrógeno ocupa el ápice (figura 4.A.23). En la unidad asimétrica del compuesto hay dos medias unidades *paddlewheel* cristalográficamente distintas en las que la distancia Ni...Ni es de 2.651 y 2.700 Å, respectivamente. La otra mitad de cada unidad *paddlewheel* se genera por simetría (centros de inversión entre ambos átomos de níquel). La configuración de los centros metálicos es SPY-5-21.

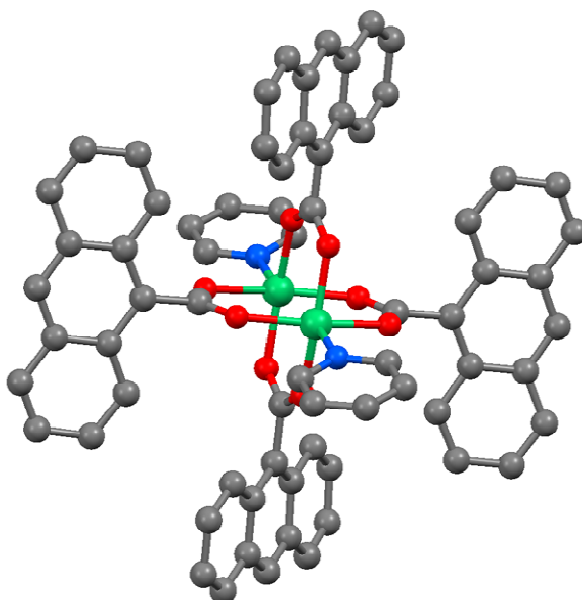


Figura 4.A.23. Unidad dimetálica constituyente de **6**.

La mayor parte de los ejemplos de compuestos de níquel con estructura tipo *paddlewheel* y ligandos carboxilato tienen ligandos *N*-dadores aromáticos en las posiciones axiales (Panina *et al.* 2012; Zhu *et al.* 2010; Kounavi *et al.* 2010; Lee *et al.* 2003 y 2002; Eremenko *et al.* 1999; Morooka y Ohba, 1992; Kirillova *et al.* 1980). Los cálculos teóricos realizados en los complejos [Ni₂(O₂CR)₄L₂] explican la existencia de dos isómeros conformacionales, uno de ellos simétrico y el otro asimétrico. Los conformeros asimétricos, más estables según estos cálculos, son aquellos en los que los parámetros |d(O¹-O²)-d(O³-O⁴)| y |d(O⁵-O⁶)-d(O⁷-O⁸)| son grandes (figura 4.A.24). Además estos isómeros presentan ángulos Ni-Ni-N menores de 180°, ángulos de torsión

O-Ni-Ni-O distintos de 0° , y sus distancias Ni...Ni son mayores a 2.70 Å (*Panina et al. 2012*). Sin embargo, los isómeros simétricos también son estables y de hecho, hay más ejemplos en la literatura de complejos de este tipo. Esto puede ser debido a la existencia de una pequeña interacción entre los átomos metálicos, más favorecida en esta configuración, o a un mejor empaquetamiento de estos isómeros en estado sólido.

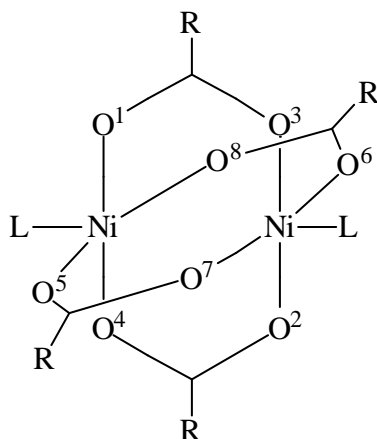


Figura 4.A.24. Representación esquemática de la unidad $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$.

Tabla 4.A.4. Parámetros cristalográficos seleccionados de las unidades dimetálicas constituyentes de **6**.

d(Ni-Ni)	2.651	2.700
$ d(\text{O}^1\text{-O}^2) - d(\text{O}^3\text{-O}^4) $	0.122	0.204
$ d(\text{O}^5\text{-O}^6) - d(\text{O}^7\text{-O}^8) $	0.265	0.317
Ángulo Ni-Ni-L	175.16	171.89
Ángulo de torsión O-Ni-Ni-O	4.41, 0.78	4.53, 0.30

Los dos dímeros cristalográficamente no equivalentes de **6** pueden considerarse asimétricos, ya que los parámetros $|d(\text{O}^1\text{-O}^2) - d(\text{O}^3\text{-O}^4)|$ y $|d(\text{O}^5\text{-O}^6) - d(\text{O}^7\text{-O}^8)|$ son grandes, los ángulos Ni-Ni-N son 175.16 y 171.89° y los ángulos de torsión O-Ni-Ni-O son distintos de cero. Las distancias Ni...Ni en los dos dímeros cristalográficamente no equivalentes de **6** Å (tabla 4.A.4) son comparables a las encontradas en el compuesto molecular $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{ptmi})_2]$ (ptmi = 2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido) (2.645 Å) (*Zhu et al. 2010*) y en los compuestos polímeros $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(2,3'\text{-dbp})]$ (2,3'-dpb = 2,3'-bipiridilamina) (2.6371 Å) (*Zhang, 2007*), $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{hmta})]$ (hmta = hexametilentetramina) (2.622 Å) (*Wang et al. 2002*) y $[\text{Ni}_2(2,6\text{-ndc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (2,6-ndc = 2,6-naftalenodicarboxilato) (2.654 Å) (*Lee et al. 2003*). Sin embargo, son superiores a las de $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{py})_2]$ (2.603 Å)

(Eremenko *et al.* 1999) y $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CArTol})_4(\text{py})_2]$ (dtf = 2,6-di(p-tolil)benzoato) (2.574 Å) (Lee *et al.* 2002) e inferiores a las de $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4\text{L}_2]$ (L= 2,3-dimetilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,5-dimetilpiridina, 2-metilquinolina, 2-metilpiridina, 2-etilpiridina y Et_3N) [2.7171–2.754 Å] (Eremenko *et al.* 1999) y $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{L}_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (L = 1-metil-4,5-difenilimidazol) (2.734 Å) (Kounavi *et al.* 2010).

6. Difracción de rayos X de polvo

Para comprobar la pureza de las muestras obtenidas siguiendo los distintos procedimientos descritos en la sección experimental, se han medido difractogramas de rayos X de polvo de las mismas y se han comparado con el difractograma calculado a partir de los datos de difracción de rayos X de los monocristales analizados.

El difractograma de rayos X de polvo de **1a** se presenta en la figura 4.A.25. Aunque no se han podido obtener monocristales, la muestra preparada con el procedimiento descrito en la parte experimental presenta una alta cristalinidad. Las muestras de **2** y **3** obtenidas usando distintos métodos, son cristalinas y los difractogramas experimentales encajan muy bien con los teóricos (figuras 4.A.26–4.A.27).

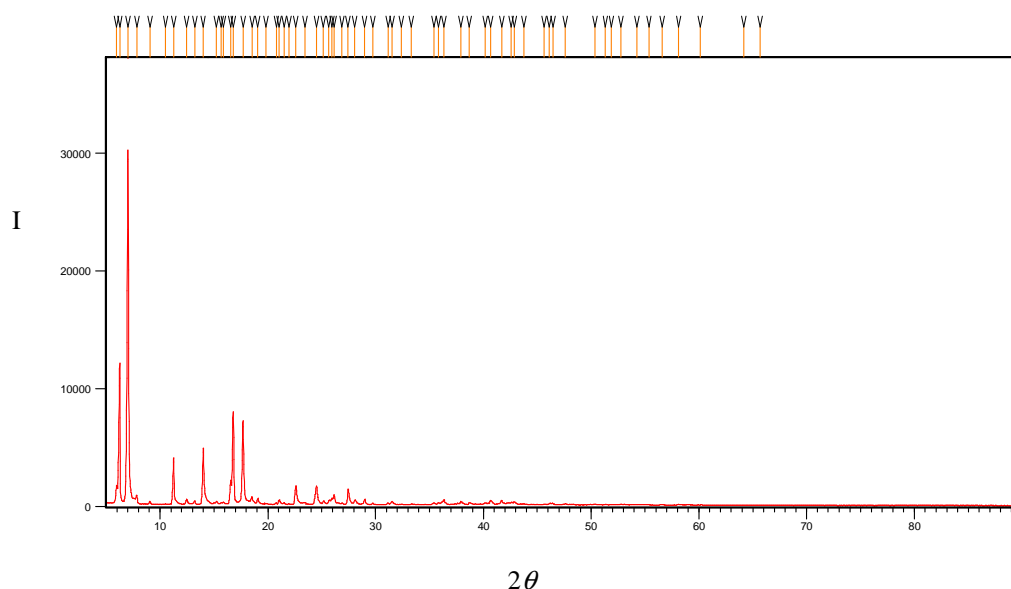


Figura 4.A.25. Difractograma de rayos X de polvo de **1a**.

El difractograma de rayos X de polvo de las muestras de **4** y **5** obtenidas por reacción a temperatura ambiente de **2** y **3** no presenta picos ya que se trata de muestras no cristalinas. Sin embargo, el compuesto **4** ha sido preparado también en condiciones

solvotermales activadas por microondas. El difractograma de polvo experimental de esta última muestra encaja muy bien con el difractograma teórico (figura 4.A.28).

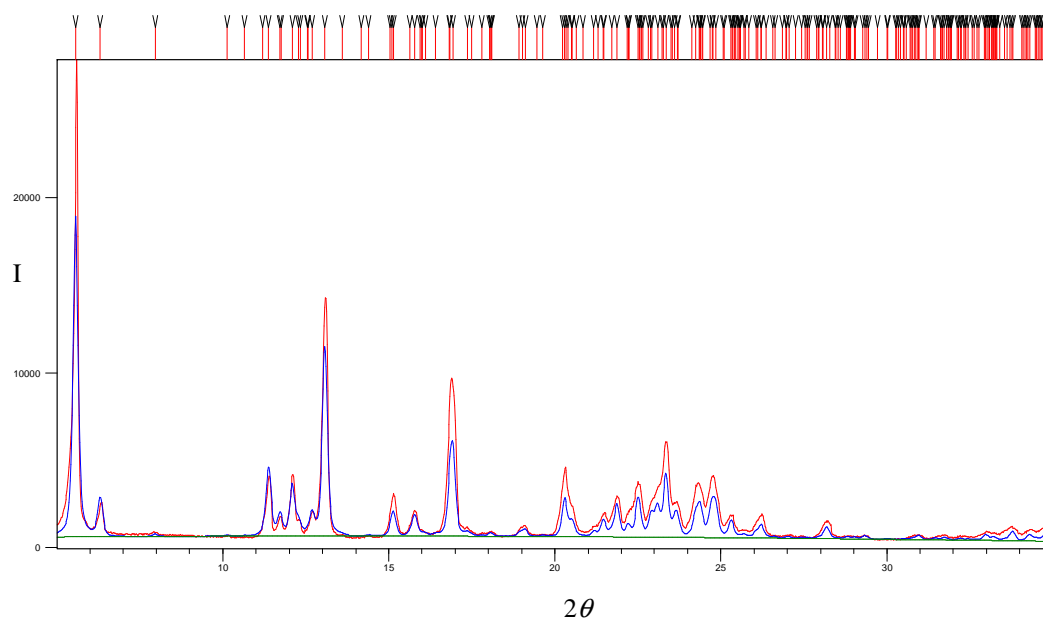


Figura 4.A.26. Refinamiento Rietveld de **2**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

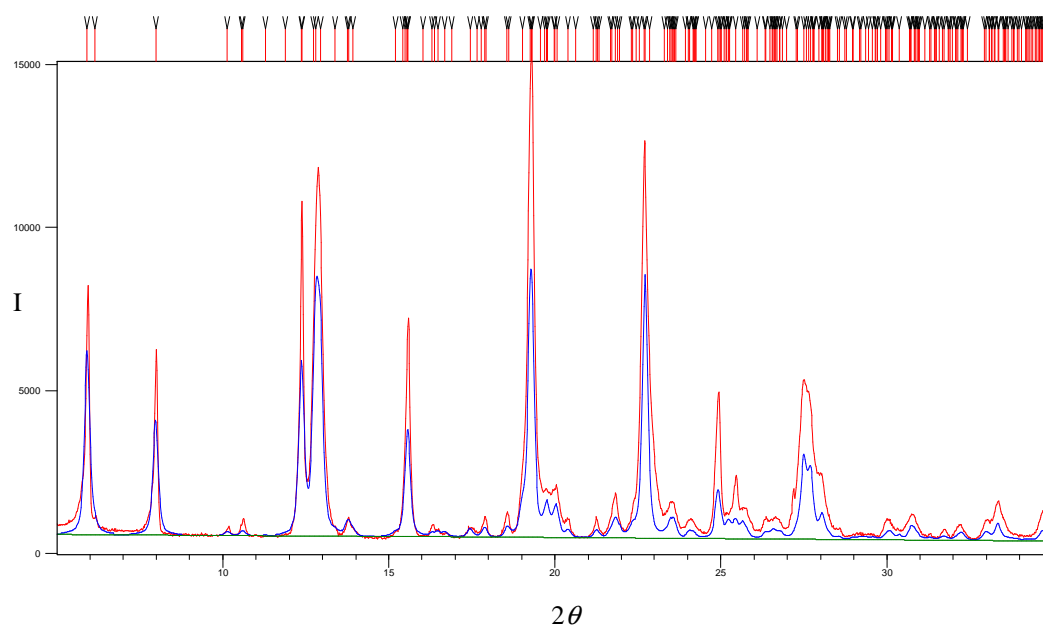


Figura 4.A.27. Refinamiento Rietveld de **3**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

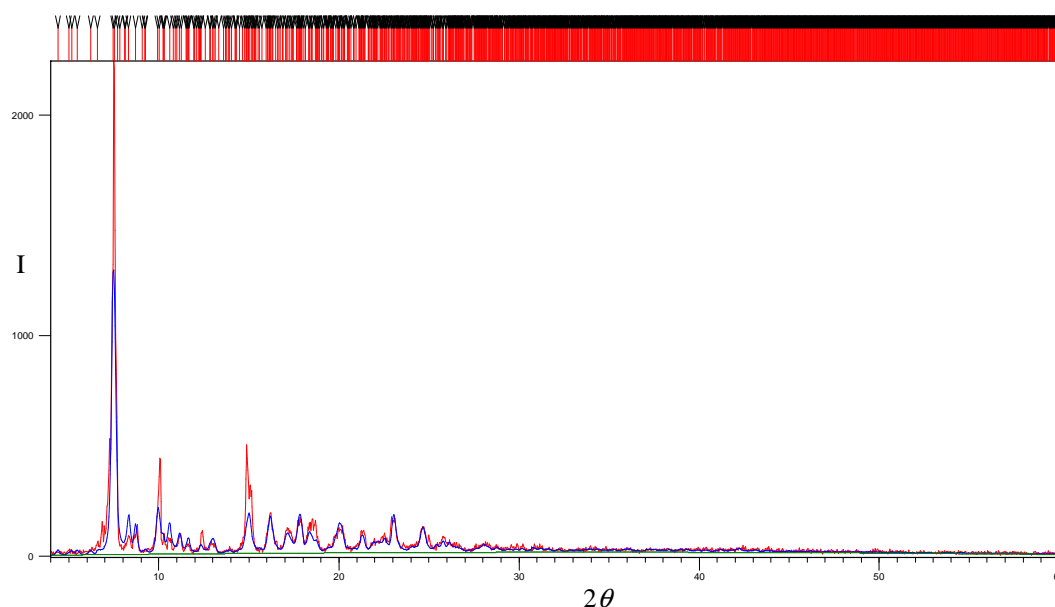


Figura 4.A.28. Refinamiento Rietveld de **4**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

Por último, se ha realizado el difractograma de rayos X a los monocristales de **6** obtenidos según el procedimiento solvotermal descrito en la parte experimental. Como se puede observar en la figura 4.A.29, el difractograma experimental encaja bien con el difractograma simulado a partir de los datos de difracción de monocristal.

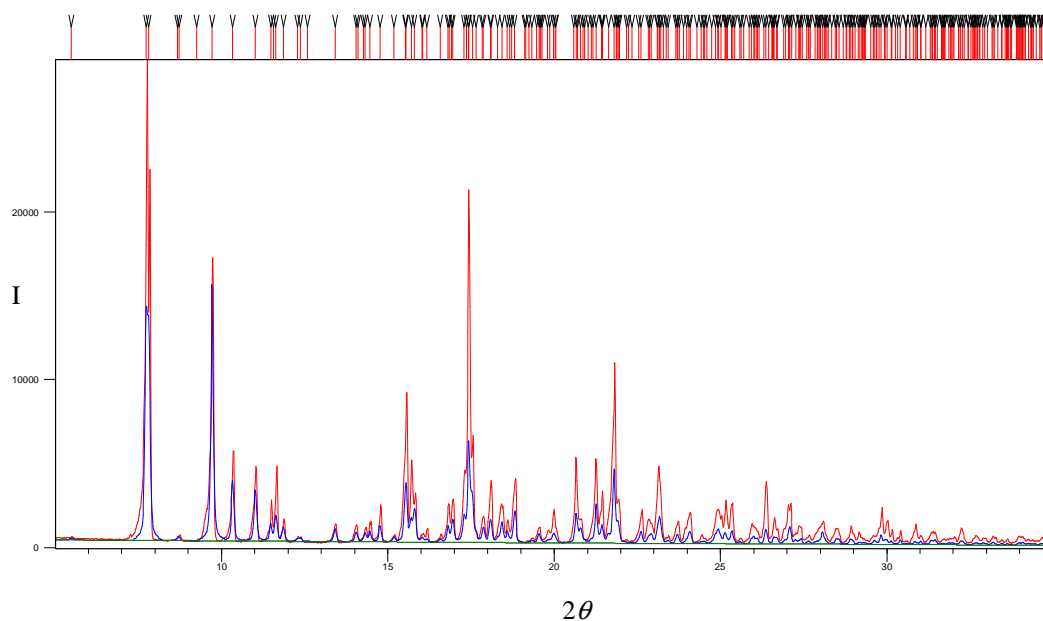


Figura 4.A.29. Refinamiento Rietveld de **6**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

7. Magnetismo

La magnetización a temperatura variable de **2–6** se ha medido con un campo magnético de 0.5 T.

[Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(py)₂]·2EtOH (2) y **[Ni(9-atc)₂(OH₂)₂(4-cpy)₂]·H₂O·EtOH (3)**

La representación de la susceptibilidad y del momento magnético frente a la temperatura para **2** y **3** en el intervalo 300–2 K se muestra en las figuras 4.A.30 y 4.A.31. En ambos casos la susceptibilidad magnética aumenta continuamente con la disminución de la temperatura, como es característico de los compuestos paramagnéticos.

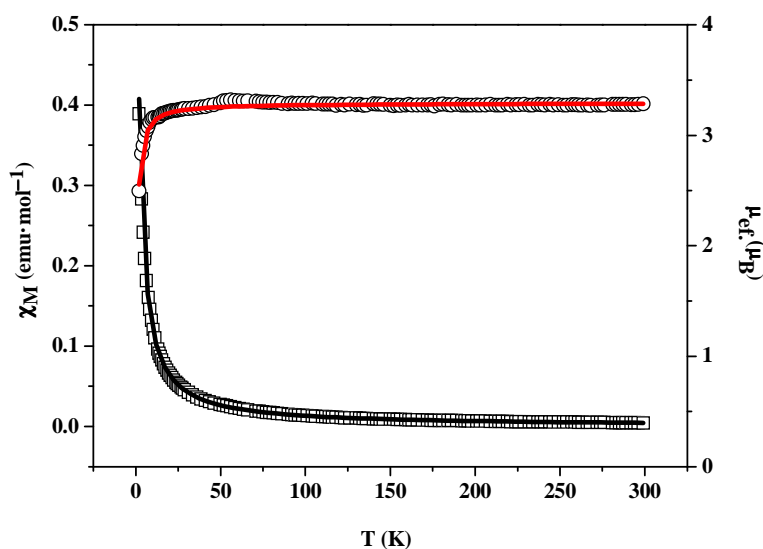


Figura 4.A.30. Variación de la susceptibilidad magnética (□) y del momento magnético (○) frente a la temperatura de **2**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B).

Los momentos magnéticos de **2** y **3** a temperatura ambiente son 3.28 y 3.23 μ_B , respectivamente. Ya que la contribución de solo espín al momento magnético para un compuesto con dos electrones desapareados es de 2.83 μ_B , estos complejos presentan acoplamiento espín-orbita. En ambos complejos el momento magnético se mantiene aproximadamente constante al disminuir la temperatura hasta unos 15 K, momento en el que se observa una fuerte caída del mismo. Esta caída se debe al desdoblamiento a campo cero, típico de los compuestos octaédricos de níquel con una geometría axialmente distorsionada. Para cuantificar este fenómeno se han ajustado los datos magnéticos utilizando la ecuación de van Vleck para iones con $S = 1$ y con

desdoblamiento a campo cero (D) (ecuaciones 1.3 y 1.4, véase el anexo B). Los valores del desdoblamiento a campo cero (D) y de la constante giromagnética (g) obtenidos con este ajuste se muestran en la tabla 4.A.5 junto con los factores de acuerdo del ajuste (σ^2). Estos valores son similares a los encontrados en complejos de níquel(II) parecidos (Dojer *et al.* 2012; Titis *et al.* 2007).

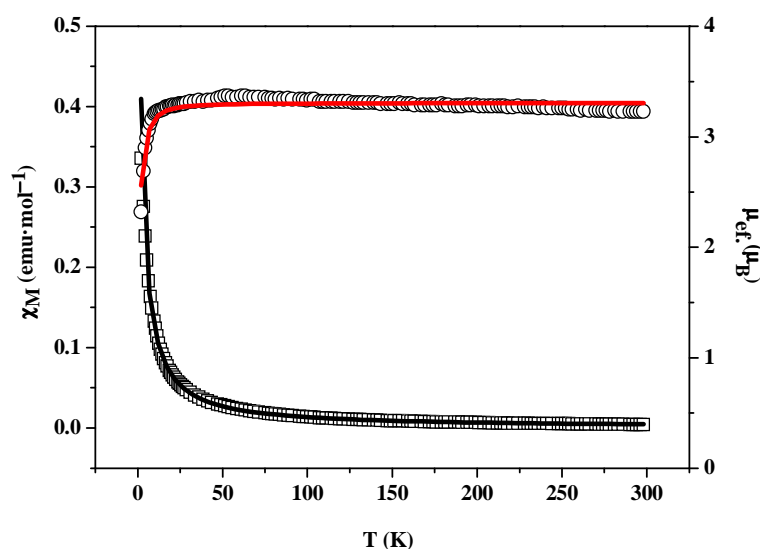


Figura 4.A.31. Variación de la susceptibilidad magnética (□) y del momento magnético (○) frente a la temperatura de **3**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B).

Tabla 4.A.5. Parámetros de ajuste obtenidos de los datos magnéticos de **2–6**.

	Ecuaciones	g	D (cm ⁻¹)	zJ' (cm ⁻¹)	J (cm ⁻¹)	P (%)	TIP (cm ³ ·mol ⁻¹)	σ^2
2	1.3 y 1.4	2.32	-10	—	—	—	—	$3.5 \cdot 10^{-4}$
	1.3, 1.4 y 1.8	2.33	-2	-0.6	—	—	—	$3.7 \cdot 10^{-4}$
3	1.3 y 1.4	2.33	-10	—	—	—	—	$2.4 \cdot 10^{-3}$
	1.3, 1.4 y 1.8	2.34	-8	-0.2	—	—	—	$2.3 \cdot 10^{-3}$
4	1.6	2.21	—	—	-0.8	—	—	$2.1 \cdot 10^{-3}$
	1.7	2.22	-0.5	—	-0.6	—	—	$4.1 \cdot 10^{-4}$
5	1.6	2.27	—	—	-0.6	—	—	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	1.7	2.28	-0.1	—	-0.7	—	—	$9.7 \cdot 10^{-4}$
6	4.A.1	2.20 ^a	—	-40	-537	0.04	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$

^aEste valor se fijó en el ajuste. $\sigma^2 = \Sigma(\mu_{\text{ef. calc.}} - \mu_{\text{ef. exp.}})^2 / \mu_{\text{ef. exp.}}^2$.

La caída del momento magnético puede estar causada también por un pequeño acoplamiento antiferromagnético intermolecular (zJ). Para considerar esta interacción se ha utilizado la aproximación del campo molecular (ecuación 1.8, véase el anexo B) y se ha realizado otro ajuste a los datos de **2** y **3**. Los datos obtenidos de este segundo ajuste, que muestran buen factor de acuerdo y unos parámetros adecuados, también se muestran en la tabla 4.A.5.

[Ni₂(9-atc)₄(OH₂)(py)₄]·H₂O (4**) y [Ni₂(9-atc)₄(OH₂)(4-cpy)₄]·2H₂O (**5**)**

La representación de la susceptibilidad y el momento magnético frente a la temperatura, de **4** y **5** se muestra en las figuras 4.A.32 y 4.A.33. Como ocurre en las medidas de **2** y **3**, la susceptibilidad magnética aumenta al disminuir la temperatura. Los momentos magnéticos a temperatura ambiente para **4** y **5** son 4.44 y 4.46 μ_B , respectivamente. Estos valores son muy próximos a los esperados (ecuación 1.5, véase el anexo B) para una especie dinuclear compuesta por dos átomos de Ni(II) magnéticamente independientes. Los valores de momento magnético se mantienen constantes hasta unos 25 K. El enfriamiento por debajo de esta temperatura causa la caída del momento magnético.

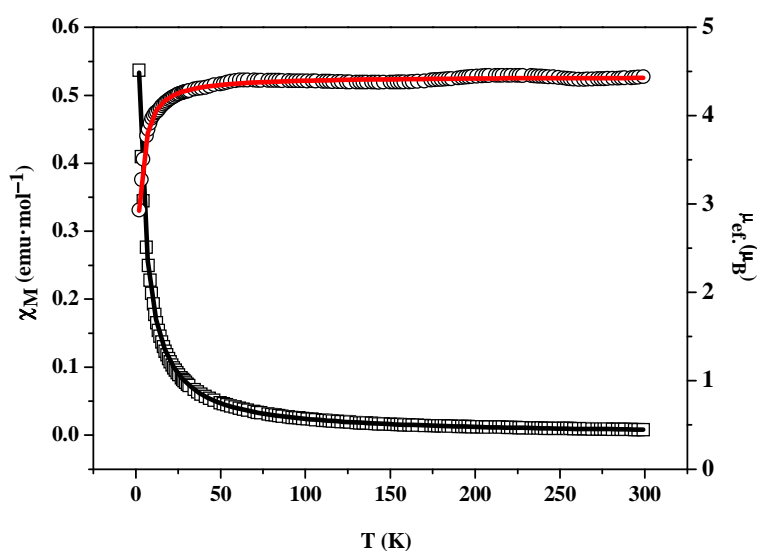


Figura 4.A.32. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **4**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 1.7 (véase el anexo B).

Los datos magnéticos de **4** y **5** se han ajustado, en todo el rango de temperaturas utilizando la ecuación de Bleaney-Bowers (ecuación 1.6, véase el anexo B) que

considera un acoplamiento intramolecular (J) entre los átomos de níquel de la unidad dimetálica. Como estos compuestos también tienen un desdoblamiento a campo cero no despreciable, se han ajustado los datos experimentales con la ecuación 1.7 (véase el anexo B) que, además del parámetro J , incluye el término D . Los parámetros obtenidos de los ajustes de los datos magnéticos de **4** y **5** se muestran en la tabla 4.A.5. Los valores de g , D y J obtenidos son similares a los de otros compuestos equivalentes descritos en la bibliografía (Biswas *et al.* 2011; Chaudhuri *et al.* 2007; Prushan *et al.* 2007; Nanda *et al.* 1998).

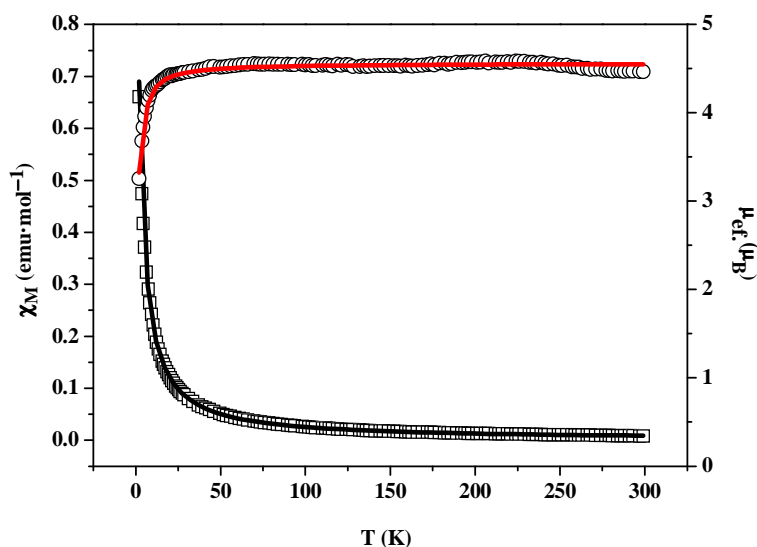


Figura 4.A.33. Variación de la susceptibilidad magnética (□) y del momento magnético (○) frente a la temperatura de **5**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 1.7 (véase el anexo B).

[Ni₂(9-atc)₄(py)₂] (**6**)

El comportamiento magnético de **6** es muy diferente al observado en los compuestos **2–5**. La susceptibilidad magnética no aumenta continuamente al disminuir la temperatura, como ocurría en **2–5**. En este caso, la susceptibilidad disminuye al enfriar en el intervalo 300–90 K y aumenta en el intervalo 90–2 K (figura 4.A.34). La disminución de la susceptibilidad magnética con la temperatura indica claramente la existencia de un fuerte acoplamiento antiferromagnético desde temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Esto explica que el momento magnético a temperatura ambiente sea aproximadamente la mitad del esperado para un complejo dinuclear de níquel, mucho menor que el observado en **4** y **5**. De acuerdo con este acoplamiento

antiferromagnético, el momento magnético disminuye constantemente al disminuir la temperatura pasando de un valor de $2.29 \mu_B$ a 300 K a un valor de $0.30 \mu_B$ a 2 K.

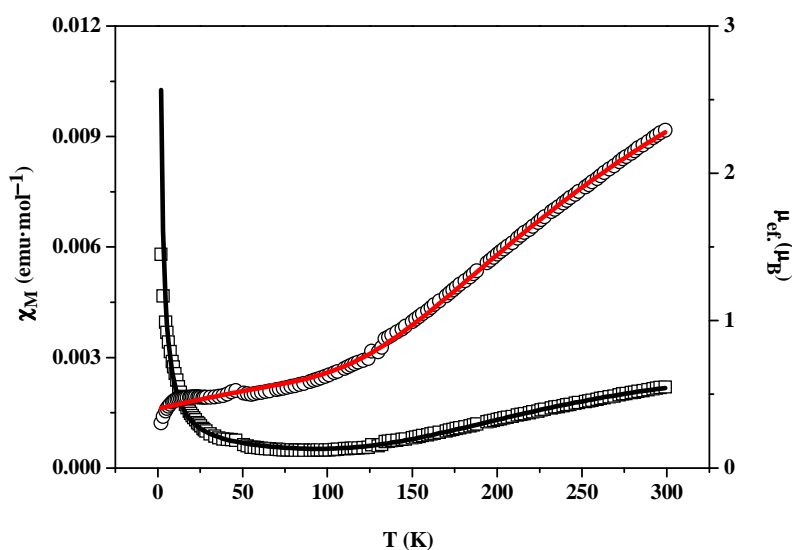


Figura 4.A.34. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **6**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 4.A.1 (véase el anexo B).

Se ha descrito en la bibliografía una caída similar en el momento magnético en compuestos similares tipo *paddlewheel*. Esta caída ha sido explicada por un acoplamiento antiferromagnético muy fuerte a través de los ligandos carboxilato, asumiendo la ausencia total de enlace metal-metal (*Novotortsev et al. 2000; Husebye et al. 1994; Kirillova et al. 1980*). Sin embargo, resulta curioso que este intercambio antiferromagnético sea muy fuerte en complejos con cuatro ligandos puente carboxilato como estos, pero muy débil a través de uno, dos o tres ligandos carboxilato (*Kurmoo, 2009*). En este sentido, trabajos recientes apuntan la posibilidad de que exista un intercambio directo entre los metales a través de una interacción metal-metal (*Benbellat et al. 2006*) o un equilibrio de espín dependiente de la temperatura como en complejos de Co y Cu del tipo $[M_2(O_2CR)_4]$ (*Kumagai et al. 2007*). En resumen, aunque el fuerte intercambio antiferromagnético encontrado en **6** podría ocurrir a través de los ligandos carboxilato, es más probable que este acoplamiento se produzca a través de una interacción entre los átomos metálicos mediante una interacción directa o a través del espacio.

Los datos magnéticos de **6** se han ajustado utilizando la ecuación 4.A.1, que se obtiene a partir de la ecuación de van Vleck, considerando un sistema dinuclear con cuatro electrones en el que es posible un estado singlete ($S = 0$), triplete ($S = 1$) o quintuplete ($S = 2$) (Kahn, 1993). Esta ecuación permite calcular un parámetro J intradímico. Además, se ha tenido en cuenta también la existencia de un paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP), una posible impureza paramagnética (P) y una interacción intermolecular (zJ').

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[\frac{3e^{J/kT} + 5e^{3J/kT}}{1 + 3e^{J/kT} + 5e^{3J/kT}} \right] + TIP$$

$$\chi' = (1-P)\chi_M + P \frac{N\beta^2 g^2}{4KT} \quad (\text{ecuación 4.A.1})$$

$$\chi_M = \frac{\chi}{1 - \chi \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2} \right)}$$

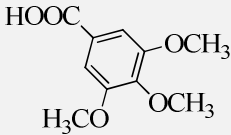
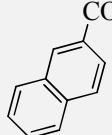
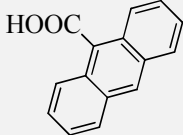
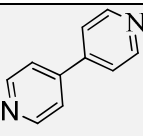
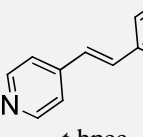
Como se puede observar en la tabla 4.A.5, las constantes de acoplamiento J y zJ' (-537 y -40 cm^{-1} , respectivamente) obtenidas son muy superiores a las observadas en los demás complejos. El valor de J es mayor en valor absoluto que el calculado en otros tetracarboxilatos de níquel de fórmula $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})\text{L}_2]$ ($\text{L} = 2,4\text{-dimetilpiridina}, 2,5\text{-dimetilpiridina}, 2\text{-etilpiridina}, 2\text{-picolina}, \text{quinolina y PPh}_3$) ($-J = 126\text{--}224 \text{ cm}^{-1}$), aunque es importante remarcar que estos parámetros se obtuvieron de un ajuste de los datos magnéticos que solo consideraba el intervalo $300\text{--}80 \text{ K}$ (Husebye *et al.* 1994). También es mayor que el encontrado en el complejo $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)(\text{py})_2]$ ($J = -126 \text{ cm}^{-1}$) (Novotortsev *et al.* 2000), en el que se produce una caída menos pronunciada del momento magnético con el descenso de la temperatura. Por otro lado, el valor de constante de acoplamiento es similar al encontrado en algunos tetraditiocarboxilatos de Ni(II)-Ni(III) $\{[\text{Ni}_2(\text{S}_2\text{CR})\text{I}_2] (\text{R} = \text{Et}, \text{n-Pr y n-Bu}) (-J = 622\text{--}649 \text{ cm}^{-1}) (\text{Mitsumi et al. 2009})\}$, aunque en estos complejos la interacción entre dímeros tiene lugar a través de los ligandos axiales.

B. POLÍMEROS MONODIMENSIONALES DEL TIPO $[Ni(O_2CR)_2(N-N)_x]$

1. Síntesis

Se han sintetizado cinco productos diferentes $[Ni_2(3,4,5-tmb)_4(4,4'-bpy)]$ (**7**) $[Ni_2(2-ntc)_4(4,4'-bpy)]$ (**8**), $[Ni(9-atc)_2(4,4'-bpy)]$ (**9**), $[Ni(3,4,5-tmb)_2(t-bpee)]$ (**10**) y $[Ni_2(2-ntb)_4(t-bpee)]$ (**11**) por reacción de un producto de partida de níquel(II) adecuado con un ácido carboxílico (3,4,5-Htmb, 2-Hntc o 9-Hatc) y un ligando N,N' -dador (4,4'-bpy o t -bpee) en condiciones solvotermales convencionales y activadas por microondas (tabla 4.B.1). Los productos se obtuvieron inicialmente utilizando una estequiometría ligando N,N' -dador: compuesto de níquel: ácido carboxílico de 1:2:4 pero esta se ajustó posteriormente en las síntesis de **9–11** para incrementar el rendimiento de las reacciones.

Tabla 4.B.1. Compuestos obtenidos por reacción entre un compuesto de Ni^{II} con determinados ácidos carboxílicos y ligandos N,N' -dadores y tipo de estructura que presentan.

	 3,4,5-Htmb	 2-Hntc	 9-Hatc
 4,4'-bpy	$[Ni_2(3,4,5-tmb)_4(4,4'-bpy)]$ (7) Cadenas lineales <i>paddlewheel</i>	$[Ni_2(2-ntc)_4(4,4'-bpy)]$ (8) Cadenas lineales <i>paddlewheel</i>	$[Ni(9-atb)_2(4,4'-bpy)]$ (9) Cadenas en zigzag
 t -bpee	$[Ni(3,4,5-tmb)_2(t-bpee)]$ (10) Cadenas en zigzag	$[Ni_2(2-ntc)_4(t-bpee)]$ (11) Cadenas dobles en forma de escalera	Producto no identificado

La naturaleza polimérica de los compuestos **9–11** hace que no sean solubles en ninguno de los disolventes habituales. Por esta razón, estos compuestos no se pueden recrystallizar una vez formados. No obstante, se han obtenido, en todos los casos, cristales de calidad suficiente para difracción de rayos X de monocristal utilizando el método solvotermal.

La utilización de unas determinadas condiciones de síntesis es fundamental para la obtención de un producto concreto. Esto queda ilustrado claramente en la preparación

de **9**. Cuando se hacen reaccionar los mismos reactivos empleados en la síntesis de este compuesto pero a temperatura y presión ambientales en una mezcla metanol/agua se obtiene el compuesto $[\text{Ni}(\text{9-atc})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ en lugar de **9** (Liu et al. 2007).

Los compuestos **7–11** pueden obtenerse partiendo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como reactivo de partida. Sin embargo, cuando se parte de este reactivo, **7** y **8** se obtienen siempre junto con una impureza insoluble de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que no ha reaccionado. Se han probado diversas condiciones (diferentes métodos de síntesis, sales de níquel, estequiometrías, temperatura, tiempo de reacción, pH) para tratar de eliminar la impureza del producto final. Así, el uso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en lugar de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ permite obtener **7** puro. Sin embargo, el uso de este procedimiento en la síntesis de **8** da lugar a un producto no identificado, distinto al que se obtiene cuando se parte de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Por esta razón, el compuesto **8** se ha preparado únicamente partiendo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y se ha separado manualmente de la impureza. Así, se han conseguido obtener cantidades suficientes para realizar la difracción de rayos X de monocristal y su espectro IR. Sin embargo, los análisis elementales y los espectros IR (figura 4.B.1) de cantidades mayores siempre han mostrado la presencia de una pequeña pero significativa cantidad de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

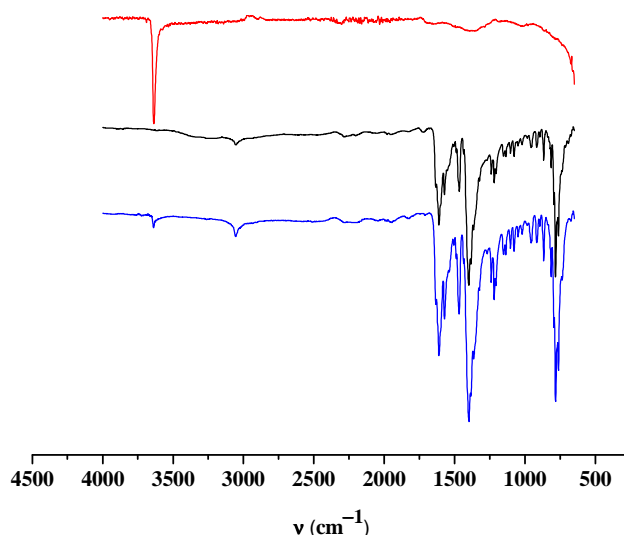


Figura 4.B.1. Espectro infrarrojo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (rojo), de un cristal de (**8**) (negro) y del crudo de reacción del que se obtuvieron los cristales de **8** (azul).

La síntesis solvotermal asistida por microondas ha permitido reducir el tiempo de reacción en los derivados del 3,4,5-trimetoxibenzoato (**7** y **10**) de tres días a dos horas. Desafortunadamente, este procedimiento no ha funcionado en la síntesis de **8**, **9** y

11, ya que los espectros infrarrojo, análisis elementales y difractogramas de polvo de las muestras obtenidas revelan la existencia de impurezas que no desaparecen tras el lavado de las mismas con cualquier disolvente común.

La reacción de *t*-bpee con un producto de partida de níquel $[Ni(OH)_2]$ o $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ y con 9-Hatc con estequiometría 1:2:4 o 1:1:2, en condiciones solvotermales convencionales o activadas por microondas, ha dado lugar a la formación de un producto no identificado en todos los casos (tabla 4.B.1).

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojo de **7–11** muestran bandas intensas correspondientes a los modos normales de vibración $\nu_a(COO)$ y $\nu_s(COO)$ en las regiones de 1630–1608 cm^{-1} y 1417–1391 cm^{-1} , respectivamente (figuras 4.B.2–4.B.6 y tabla 4.B.2).

Como ya se ha comentado anteriormente, la diferencia de energía entre los modos normales de vibración $\nu_a(COO)$ y $\nu_s(COO)$ en un espectro infrarrojo es dependiente del tipo de modo de coordinación del grupo carboxilato (Nakamoto, 2009).

Tabla 4.B.2. Bandas encontradas en el espectro IR de los compuestos **7–11** debidas a los ligandos carboxilato y su asignación a distintos modos de coordinación.

	$\nu_a(COO)$ (cm^{-1})	$\nu_s(COO)$ (cm^{-1})	$\Delta(\nu_a - \nu_s)$ (cm^{-1})	Modo de coordinación
7	1629	1391	238	Puente
	1611		220	
8	1630	1400	230	Puente
	1611		211	
9	1611	1417	194	Quelato
10	1610	1408	202	Quelato
11	1634	1397	237	Puente
	1608	1416	192	Quelato

La banda antisimétrica $\nu_a(COO)$ de **7** y **8** se encuentra desdoblada por lo que se han obtenido dos valores distintos de $\nu_a - \nu_s$. Estos valores, de 238 y 220 cm^{-1} en **7** y 230 y 211 cm^{-1} en **8**, son consistentes con la presencia de carboxilatos coordinados como puentes (tabla 4.B.2).

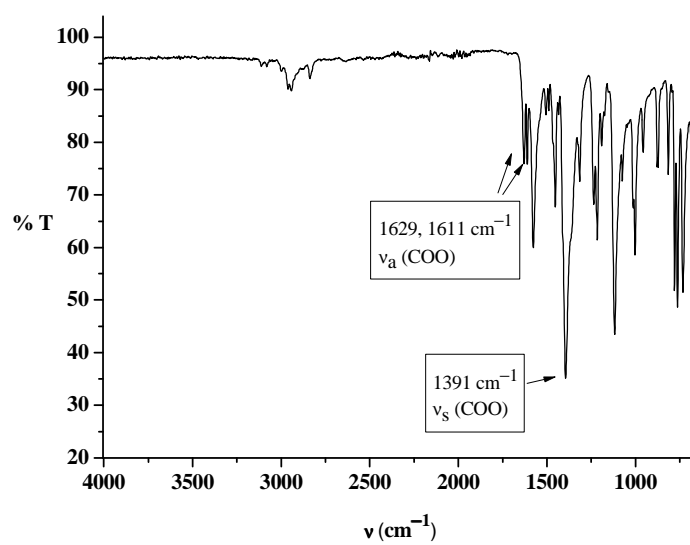


Figura 4.B.2. Espectro infrarrojo de 7.

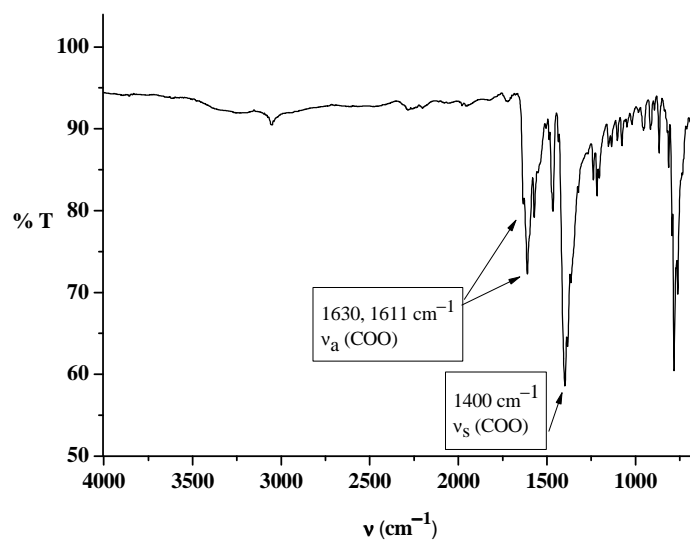


Figura 4.B.3. Espectro infrarrojo de 8.

Los valores de $\nu_a-\nu_s$ de **9** y **10** son 194 y 202 cm^{-1} , lo que es consistente con la presencia de carboxilatos quelato. Por otro lado, la diferencia en **11** es de 237 y 192 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con la presencia de modos de coordinación puente y quelato, respectivamente.

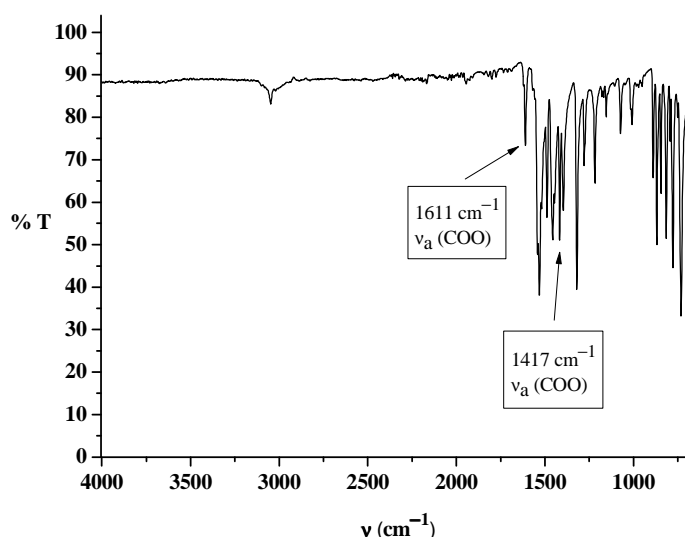


Figura 4.B.4. Espectro infrarrojo de **9**.

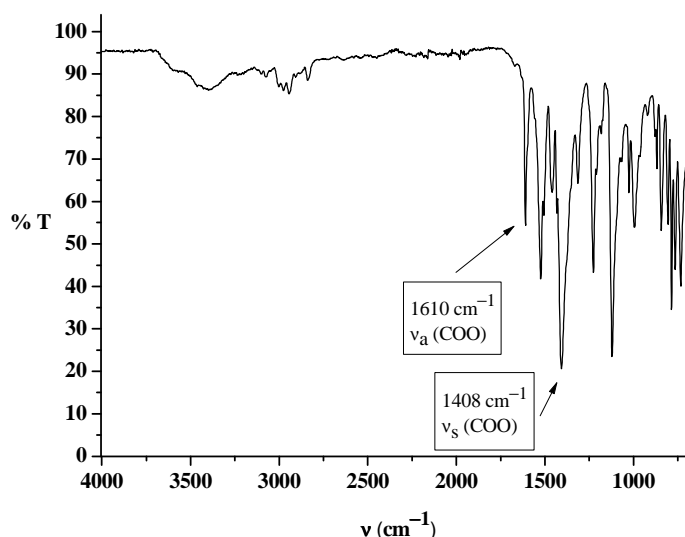


Figura 4.B.5. Espectro infrarrojo de **10**.

El espectro infrarrojo de **10** muestra además una banda ancha centrada en unos 3400 cm^{-1} , debido a la presencia de moléculas de agua de cristalización. La existencia

de estas moléculas de agua se observa en la estructura cristalina del compuesto y en sus análisis elementales y termogravimétricos.

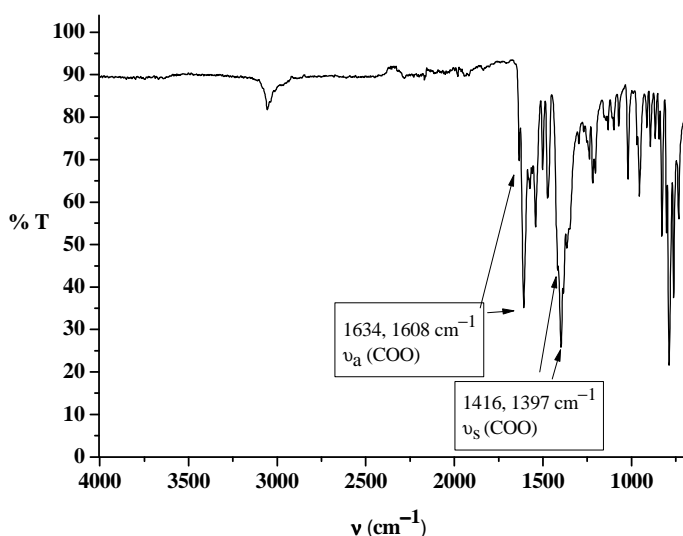


Figura 4.B.6. Espectro infrarrojo de **11**.

3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico realizado en atmósfera de nitrógeno muestra que la estabilidad térmica de los compuestos **7**, **9** y **11** es bastante mayor a la del compuesto **10**.

Las curvas termogravimétricas de **7** y **11** muestran un proceso de descomposición casi continuo para formar NiO. Este proceso comienza a 350 °C en la curva de **7** y a 330 °C en la curva de **11** (figura 4.B.7 y tabla 4.B.3). A unos 400 °C, antes de completarse la formación de NiO, se observa un cambio de pendiente en ambas curvas. Sin embargo, en ningún caso el peso obtenido a esa temperatura se ha podido asignar a ninguna composición razonable. El compuesto **9**, a pesar de tener el mismo tipo de estructura cristalina que **10** (véase discusión estructural) presenta una curva termogravimétrica con una sola pérdida a 350 °C (figura 4.B.7 y tabla 4.B.3). No obstante, debe tenerse en cuenta que ni el ligando carboxilato, ni el ligando bipyridina son los mismos. Además, el empaquetamiento en estado sólido es diferente en ambos compuestos (véase la discusión estructural) lo que puede justificar la diferencia.

La curva más compleja corresponde al compuesto **10**, que presenta una menor estabilidad térmica. Esta muestra un perfil con tres pérdidas de peso diferenciadas. En

primer lugar se observa una pérdida de peso desde los 40 °C, correspondiente a 2.5 moléculas de agua que no están coordinadas. A continuación, se observa una segunda pérdida de peso desde 175 °C para formar el intermedio $[Ni(3,4,5-tmb)_2(4,4'-bpy)_{0.5}]$ y por último, se forma NiO a 320 °C (figura 4.B.7 y tabla 4.B.3).

Tabla 4.B.3. Pérdidas de peso y especies intermedias encontradas en los termogramas de **7** y **9–11**.

	T (°C)	Producto formado	Pérdida de peso teórica (%)	Pérdida de peso experimental (%)
7	350	NiO	86.1	86.7
9	350	NiO	88.6	88.6
10·2.5H₂O	40	10	6.4	4.4
	175	$[Ni(3,4,5-tmb)_2(4,4'-bpy)_{0.5}]$	19.1	16.9
	320	NiO	89.5	88.0
11	330	NiO	87.2	85.5

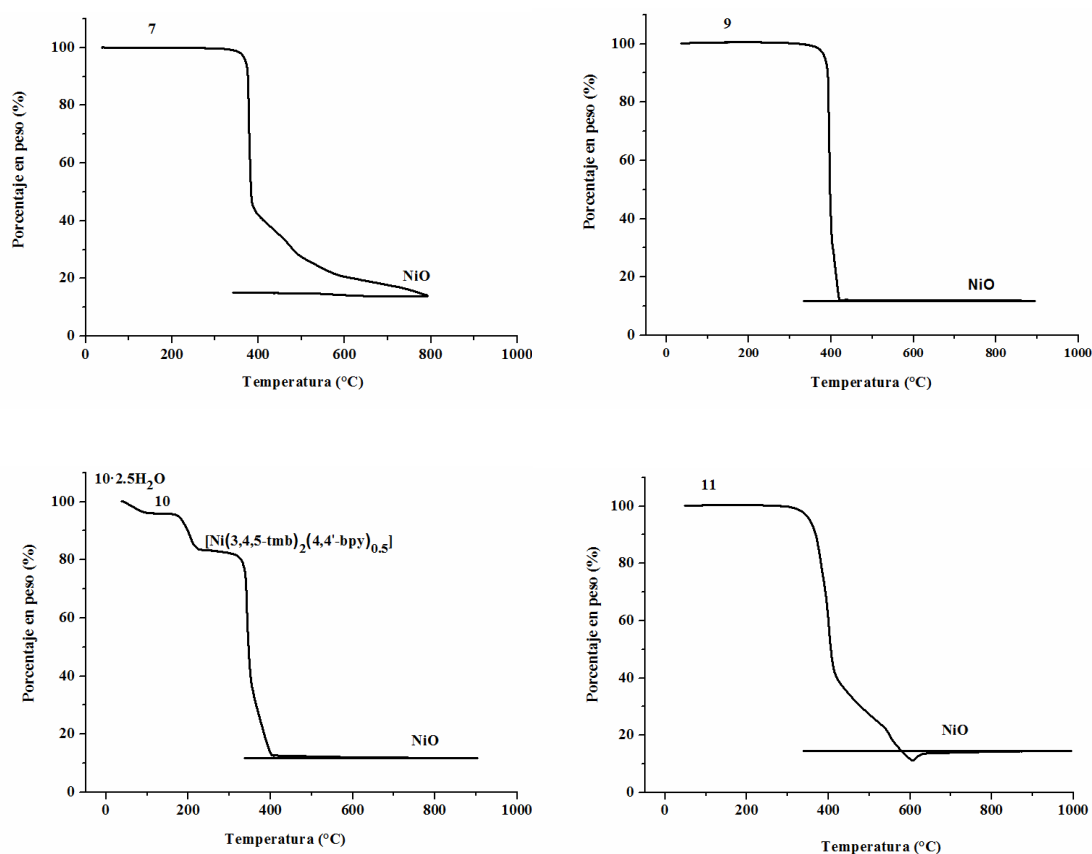


Figura 4.B.7. Curvas termogravimétricas de **7**, **9**, **10** y **11**.

4. Estudio estructural por rayos X de monocristal

Los monocristales usados para la resolución de las estructuras cristalinas de **7–11** se han obtenido *in situ* en el medio de reacción, siguiendo los procedimientos explicados en la sección experimental.

Existen diversos estudios en complejos de Zn(II), Cd(II) y Ag(I) que demuestran que, al variar los ligandos carboxilato (Hazra *et al.* 2012; Zheng *et al.* 2001) o diamino (Lai *et al.* 2004; Lai y Tiekink, 2004), se produce una gran diversidad estructural. Como las diferencias en la temperatura de síntesis, en los disolventes, en la concentración o en el método de cristalización pueden inducir la formación de distintos isómeros (Cotton *et al.* 1999 *b* y *c*), en este trabajo se ha buscado que la naturaleza de los ligandos sea la única variable que determine las posibles variaciones estructurales. Para ello, en la síntesis de **7–11** se han utilizado las mismas condiciones en cuanto a estequiometría, disolventes, concentración, temperatura, tiempo de reacción y proceso de cristalización.

El anexo C recoge las tablas con los datos cristalográficos y de refinamiento más importantes de las estructuras resueltas.

[Ni₂(3,4,5-tmb)₄(4,4'-bpy)] (**7**) y [Ni₂(2-ntc)₄(4,4'-bpy)] (**8**)

Los compuestos **7** y **8** presentan una estructura tipo *paddlewheel*, en la que cuatro ligandos carboxilato se enlazan puente a los dos átomos metálicos de cada unidad dimetálica. A diferencia del compuesto **6** (véase el capítulo anterior), cada unidad dímera se une con la siguiente por medio de ligandos 4,4'-bpy, formando una cadena lineal. Para ilustrar estas estructuras se muestra la unidad dimetálica que compone **7** en la figura 4.B.8 y una cadena de **8** en la figura 4.B.9.

La geometría de cada átomo de níquel(II) en **7** y **8** es de pirámide de base cuadrada NiNO₄, dónde los átomos de oxígeno forman la base de la pirámide y el átomo de nitrógeno queda en el ápice. Las distancias Ni-O y Ni-N encontradas en estos dos compuestos están en los intervalos 1.992–2.016 Å y 1.992–1.997 Å, respectivamente.

La distancia Ni...Ni intradímico es de 2.670 Å en **7** y de 2.646 Å en **8**. Estas distancias son similares a las encontradas en los polímeros monodimensionales [Ni₂(O₂CCH₃)₄(2,3'-dbp)] (2,3'-dpb = 2,3'-bipiridilamina) (2.6371 Å) (Zhang, 2007) y [Ni₂(O₂CCH₃)₄(hmta)] (hmta = hexametilentetramina) (2.622 Å) (Wang *et al.* 2002) y en el polímero tridimensional [Ni₂(2,6-ndc)₂(4,4'-bpy)] (2,6-ndc = 2,6-

naftalenodicarboxilato) (2.654 Å) (Lee *et al.* 2003). Los complejos moleculares $[Ni_2(O_2CCMe_3)_4(py)_2]$ (2.603 Å) (Eremenko *et al.* 1999), $[Ni_2(O_2CArTol)_4(py)_2]$ (dtl = 2,6-di(p-tolil)benzoato) (2.574 Å) (Lee *et al.* 2002) y $[Ni_2(O_2CPh)_4(ptmi)_2]$ (ptmi = 2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido) (2.645 Å) (Zhu *et al.* 2010) también tienen distancias Ni...Ni parecidas, mientras que los compuestos moleculares $[Ni_2(O_2CCMe_3)_4L_2]$ (L= 2,3-dimetilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,5-dimetilpiridina, 2-metilquinolina, 2-metilpiridina, 2-etilpiridina y Et_3N) [2.7171–2.754 Å] (Eremenko *et al.* 1999) y $[Ni_2(O_2CPh)_4L_2] \cdot 2MeCN$ (L = 1-metil-4,5-difenilimidazol) (2.734 Å) (Kounavi *et al.* 2010) presentan distancias Ni...Ni más largas.

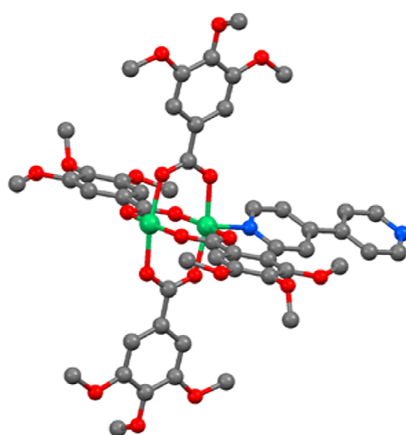


Figura 4.B.8. Unidad dimetálica constituyente de 7.

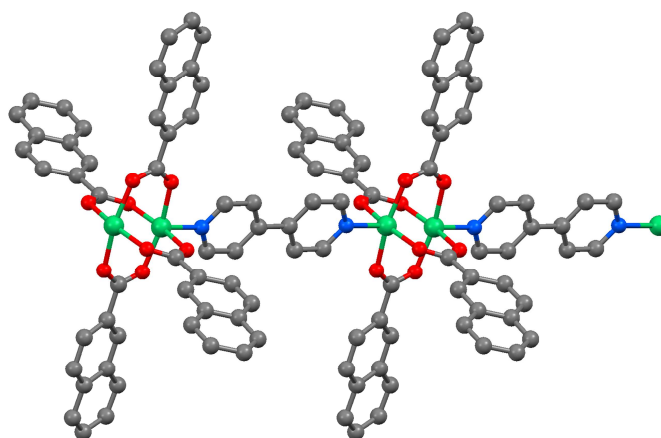


Figura 4.B.9. Cadena lineal de 8.

Como ya se ha comentado en el capítulo dedicado a los compuestos moleculares, los cálculos teóricos realizados sobre distintos complejos $[Ni_2(O_2CR)_4L_2]$ explican la existencia de dos posibles conformaciones, una simétrica y otra asimétrica (Panina *et al.* 2012). Según estos cálculos, los conformeros asimétricos, que tienen parámetros

$|d(O^1-O^2)-d(O^3-O^4)|$ y $|d(O^5-O^6)-d(O^7-O^8)|$ grandes (figura 4.A.24), ángulos Ni-Ni-N distintos de 180° , ángulos de torsión O-Ni-Ni-O diferentes de 0° y distancias Ni \cdots Ni mayores de 2.70 \AA , son más estables que los simétricos.

Curiosamente, las distancias Ni \cdots Ni de **7** y **8** son similares pero el grado de torsión observado en sus unidades dimetálicas es distinto. El compuesto **7** presenta una configuración totalmente simétrica, con un ángulo Ni-Ni-N de 180° y un ángulo de torsión O-Ni-Ni-O de 0° , mientras que **8** muestra un ordenamiento asimétrico de los ligandos carboxilato con un ángulo Ni-Ni-N de 171.88° y ángulos de torsión O-Ni-Ni-O de 1.93 y 0.39° (tabla 4.B.4). Por lo tanto, dentro de la clasificación de Panina *et al.* **7** es el compuesto más simétrico y **8** es el compuesto asimétrico, con una distancia Ni \cdots Ni menor, de toda la literatura hasta la fecha.

Tabla 4.B.4. Parámetros cristalográficos seleccionados de **7** y **8**.

	7	8
d(Ni-Ni)	2.670	2.646
$ d(O^1-O^2)-d(O^3-O^4) $	0	0.193
$ d(O^5-O^6)-d(O^7-O^8) $	0	0.324
Ángulo Ni-Ni-L	180.00	171.88
Ángulo de torsión O-Ni-Ni-O	0	1.93, 0.39

En resumen, la distancia Ni \cdots Ni en estos compuestos parece estar afectada por varios factores como la distorsión de la unidad dimetálica, la existencia de interacciones de enlace entre los átomos metálicos, y el empaquetamiento en estado sólido. Además, el incremento del carácter básico del ligando axial también favorece el aumento de dicha distancia.

La distancia entre distintas unidades *paddlewheel* de **7** y **8** está determinada por la longitud del ligando 4,4'-bpy (13.768 \AA en **7** y 13.700 \AA en **8**). Las cadenas se disponen de forma paralela separadas por unas distancias de 6.731 \AA (dirección [001]) y de 9.244 \AA (dirección [100]) en **7** y de 5.575 \AA (dirección [001]) y de aproximadamente 8.63 \AA (dirección [01-1]) en **8** (figura 4.B.10). Considerando las unidades *paddlewheel* como nodos, la red monodimensional puede ser descrita topológicamente como una red uninodal diconectada (figura 4.B.10 abajo).

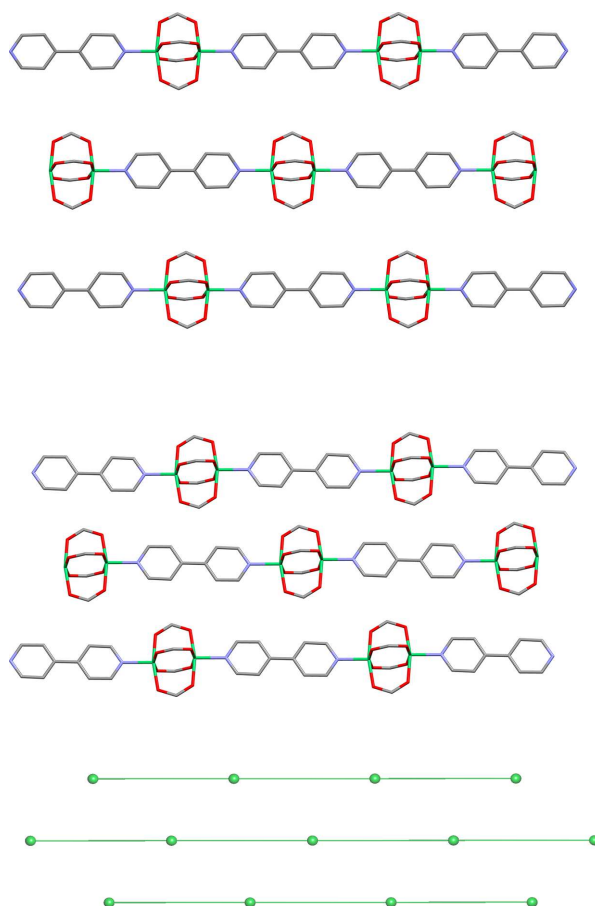


Figura 4.B.10. Representación simplificada de las cadenas de **7** (arriba) y **8** (medio) junto con la red uninodal di-conectada que forman ambos compuestos (abajo). Los anillos aromáticos se han omitido por simplicidad.

Existen escasos ejemplos de estructuras cristalinas de polímeros de níquel monodimensionales con estructura *paddlewheel*. Se han descrito algunos ejemplos con ligandos carboxilato y ditiocarboxilato (Mitsumi *et al.* 2009; Zhang, 2007; Wang *et al.* 2002; Bellito *et al.* 1985), pero hasta el momento solo se conocían dos estructuras de polímeros monodimensionales con fórmula $[Ni_2(\mu-O_2CR)_4L]$: $[Ni_2(\mu-O_2CCH_3)_4(2,3'-dbp)]$ ($2,3'-dbp = 2,3'$ -bipiridilamina) (Zhang, 2007) y $[Ni_2(\mu-O_2CCH_3)_4(hmta)]$ ($hmta =$ hexametilentetramina) (Wang *et al.* 2002). Sin embargo, la naturaleza de los ligandos axiales de estos compuestos hace que en estos casos se formen cadenas en zigzag en lugar de cadenas lineales como ocurre en **7** y **8**.

$[Ni(9-atc)_2(4,4'-bpy)]$ (9**) y $[Ni(3,4,5-tmb)_2(t-bpee)]$ (**10**)**

La coordinación de los átomos de níquel en **9** y **10** es octaédrica NiN_2O_4 . La estructura de estos compuestos está formada por cadenas en zigzag, compuestas por unidades *cis*-bis(quelato) $Ni(O_2CR)_2$, unidas por ligandos 4,4'-bpy en **9** (figura 4.B.11) y

t-bpee en **10** (figura 4.B.12). Las distancias Ni-O encontradas en estos dos compuestos están en el intervalo 2.022–2.165 Å y las distancias Ni-N en el intervalo 2.035–2.047 Å. El entorno de coordinación *cis*-bis(quelato) genera centros quirales en los átomos metálicos (*Herrero y Usón, 1995*) pero las estructuras cristalinas de **9** y **10** son formas *meso* aquirales ya que los centros metálicos contiguos presentan configuraciones opuestas (figura 4.B.12).

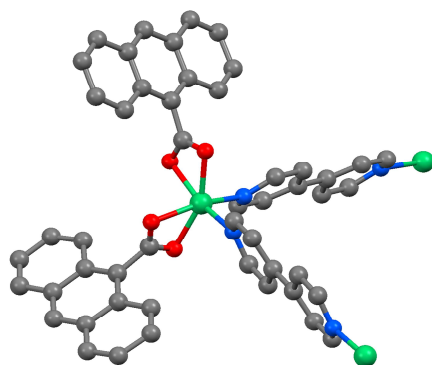


Figura 4.B.11. Monómero constituyente de **9**.

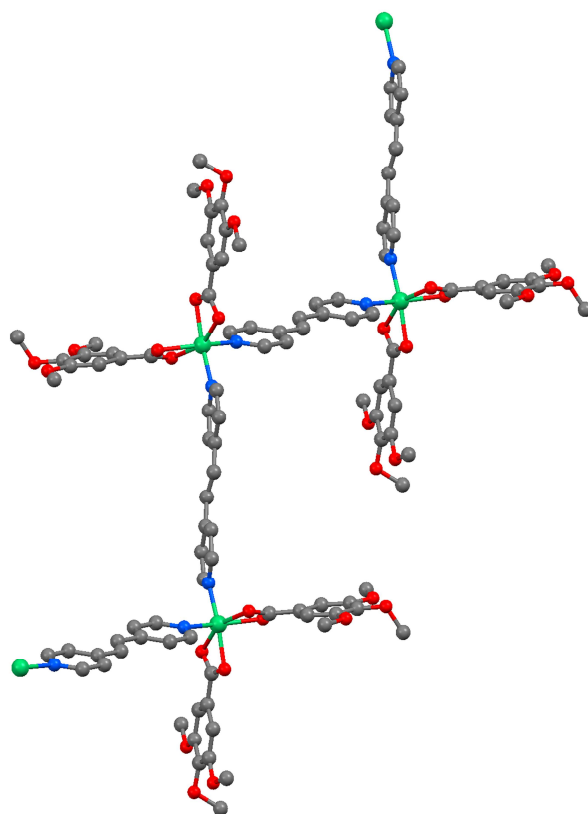


Figura 4.B.12. Cadena en zigzag de **10** en la que se muestran las dos configuraciones de los átomos de níquel presentes: Δ (átomos de níquel situados en la parte superior derecha e inferior izquierda) y Λ (átomo de níquel situado en la parte superior izquierda).

La estructura de **9** contrasta con la observada en el polímero monodimensional lineal $[Ni(9\text{-atc})_2(4,4'\text{-bpy})(CH_3OH)_2]$ (Liu *et al.* 2007). En este complejo el entorno de coordinación también es NiN_2O_4 pero está formado por dos átomos de nitrógeno de dos ligandos 4,4'-bpy, dos átomos de oxígeno de ligandos 9-atc monodentados y dos átomos de oxígeno de ligandos CH_3OH .

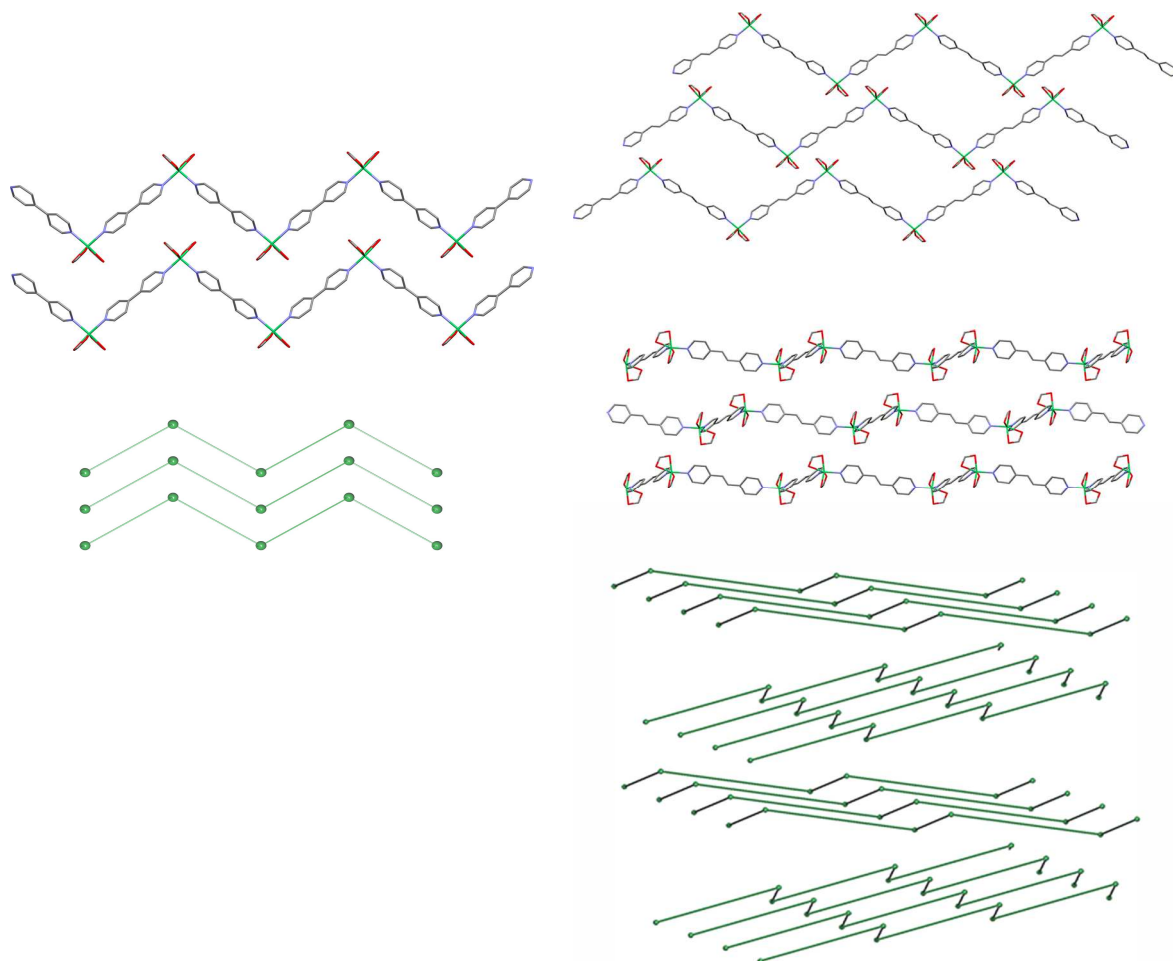


Figura 4.B.13. Vista simplificada de las cadenas en zigzag de **9** (izquierda arriba) y **10** (derecha arriba y medio) junto con las redes subyacentes uninodales diconectadas que forman ambos compuestos (abajo).

Los anillos aromáticos se han omitido por simplicidad.

Aunque **9** y **10** presentan el mismo tipo de cadenas monodimensionales, los ordenamientos de estas cadenas en estado sólido son bastante diferentes. En **9** las cadenas se disponen paralelas unas a otras en la dirección $[001]$ ($\rho = 1.342 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) mientras que en **10** el empaquetamiento es menos compacto ($\rho = 1.283 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y puede describirse como un apilamiento en la dirección $[010]$ de láminas de cadenas. En cada una de estas láminas, los ejes de las cadenas se encuentran paralelos unos a otros y la dirección de las cadenas en láminas adyacentes cambia. Así, la dirección que siguen las cadenas en láminas vecinas se alterna entre $[101]$ and $[10\bar{1}]$ (figura 4.B.13).

Considerando las unidades metálicas como nodos, ambas redes puede ser descritas topológicamente como redes monodimensionales uninodales diconectadas (figura 4.B.13 abajo).

[Ni₂(2-ntc)₄(*t*-bpee)₂] (11)

La coordinación de los átomos de níquel del compuesto **11** también es octaédrica NiN₂O₄. La estructura de este complejo puede describirse como unidades dimetálicas de níquel que están unidas por dos ligandos carboxilato (2-ntc) puente, en las que cada centro metálico está coordinado también a un ligando 2-ntc con modo quelato y en las que cada unidad dimetálica se conecta con la siguiente mediante dos ligandos *t*-bpee situados en las posiciones ecuatoriales. De esta manera, se forman doubles cadenas lineales a lo largo de la dirección [110] (figura 4.B.14). Las distancias Ni-O son de 2.008 y 2.025 Å con los átomos de oxígeno de los ligandos carboxilato puente y de 2.101 y 2.202 Å con los oxígenos de los ligandos carboxilato quelato. Las distancias Ni-N son de 2.088 y 2.112 Å.

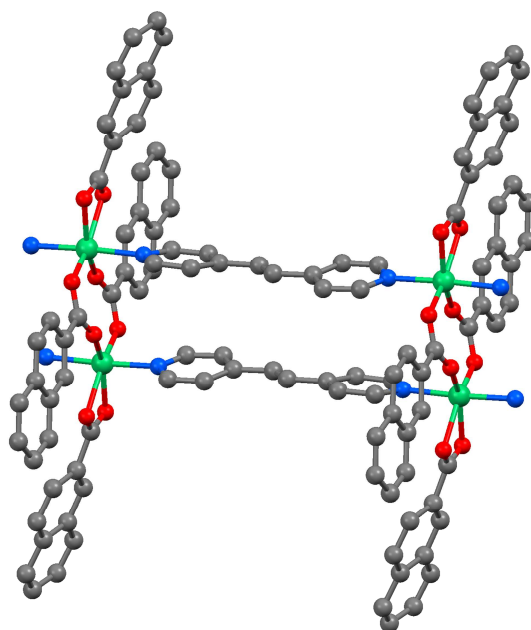


Figura 4.B.14. Cadena lineal de **11**.

Se ha encontrado una coordinación similar de los átomos de níquel en el complejo [Ni₂(btc)₂(4,4'-bpy)₂]·H₂O·0.75nt (btc = 1,3,5-bencenotricarboxilato, nt = naftaleno) (*Choi y Kwon, 2004*), aunque en este caso, la estructura es bidimensional por la mayor conectividad de sus ligandos carboxilato.

El empaquetamiento encontrado en **11** es similar al de **10**. Está formado por un apilamiento de láminas en la dirección [001] en las que las cadenas que forman cada lámina son paralelas entre sí. Las láminas adyacentes están formadas por cadenas paralelas en las direcciones [110] y [1-10] alternadas (figura 4.B.15). Considerando las unidades dimetálicas como nodos, la red se puede describir topológicamente como una red monodimensional uninodal diconectada (figura 4.B.15 abajo).

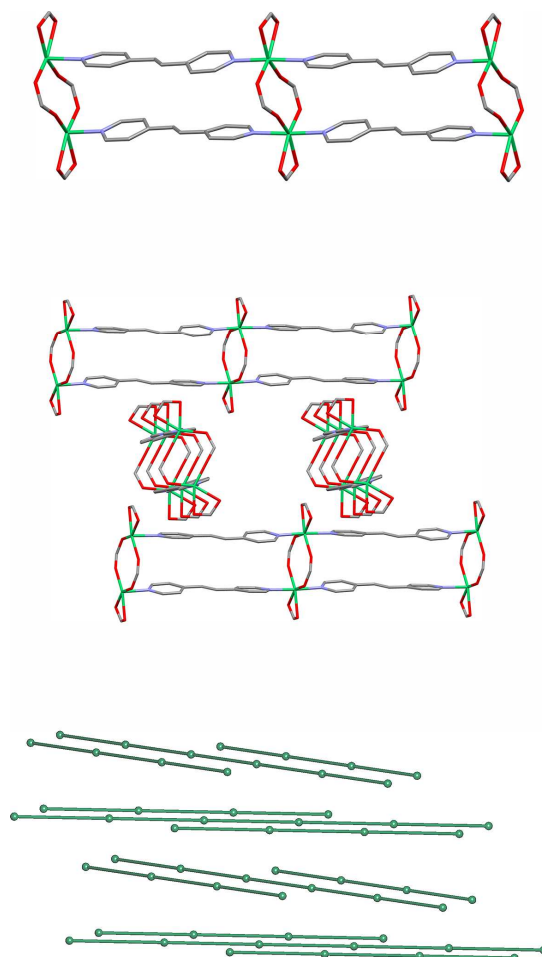


Figura 4.B.15. Vista simplificada de las cadenas de **11** (arriba y medio) junto con la red subyacente uninodal diconectada que forma el compuesto (abajo). Los anillos aromáticos se han omitido por simplicidad.

En resumen, a pesar de mantener fijas todas las variables en la síntesis, el cambio de ligandos conduce a tres tipos de ordenamientos distintos. El uso de 4,4'-bpy permite preparar cadenas *paddlewheel* lineales con los ligandos 3,4,5-tmb y 2-ntc. Sin embargo, un aumento de anillos aromáticos en el ligando carboxilato desestabiliza este tipo estructural. Cuando se utilizan otros ligandos carboxilato con un solo anillo aromático y 4,4'-bpy, no se obtienen cristales del producto formado. Sin embargo, el

espectro IR del sólido obtenido sugiere la presencia de ligandos carboxilato con un modo de coordinación puente. Otro hecho interesante es que los complejos que contienen 4,4'-bpy muestran un empaquetamiento paralelo de las cadenas, mientras que las cadenas de los complejos con *t*-bpee siguen direcciones diferentes en láminas vecinas. Además, la estructura menos rígida del ligando *t*-bpee parece impedir la formación de cadenas tipo *paddlewheel* lineales.

5. Difracción de rayos X de polvo

La pureza de los compuestos obtenidos por los distintos métodos sintéticos descritos en la sección experimental se ha comprobado por difracción de rayos X de polvo (figuras 4.B.16–4.B.19).

El difractograma de polvo de las muestras de **7** y **10**, obtenidas ambas tanto por síntesis solvotermal como por síntesis activada por microondas, coincide con el difractograma calculado a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal (figuras 4.B.16 y 4.B.18). Las diferencias observadas entre la intensidad de los picos del difractograma experimental y el calculado se deben, seguramente, a una orientación preferente de los microcristales.

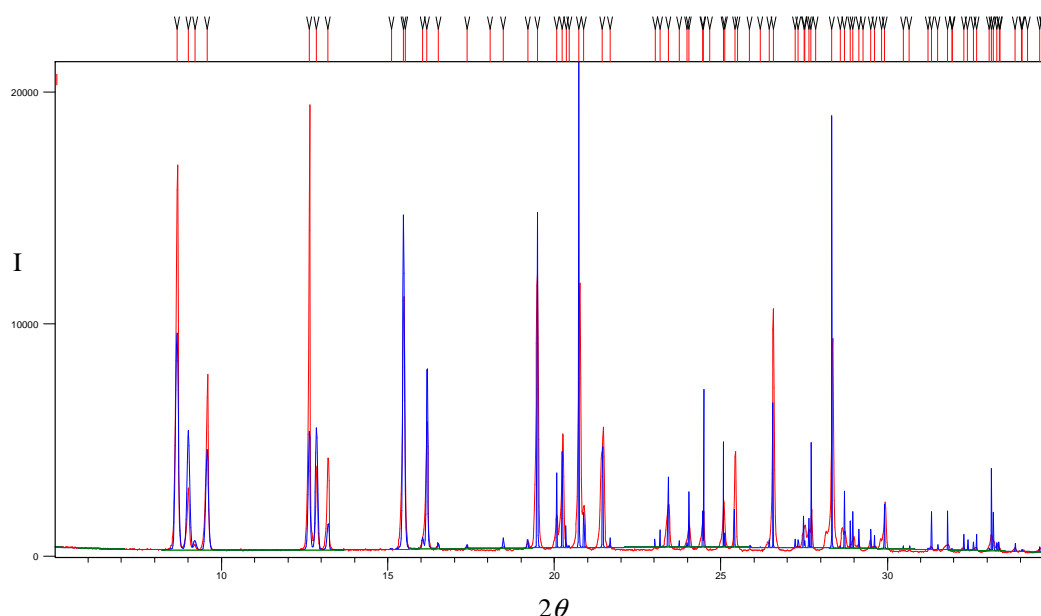


Figura 4.B.16. Refinamiento Rietveld de **7**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

Se han obtenido análisis elementales satisfactorios de **9** y **11** solo cuando se han preparado por síntesis solvotermal convencional. El difractograma de polvo de las

muestras así obtenidas encaja perfectamente con el difractograma teórico (figura 4.B.17 y 4.B.19).

Como ya se ha comentado anteriormente, los análisis elementales y los espectros infrarrojo de las muestras de **8** han revelado siempre la presencia de $Ni(OH)_2$ (figura 4.B.1).

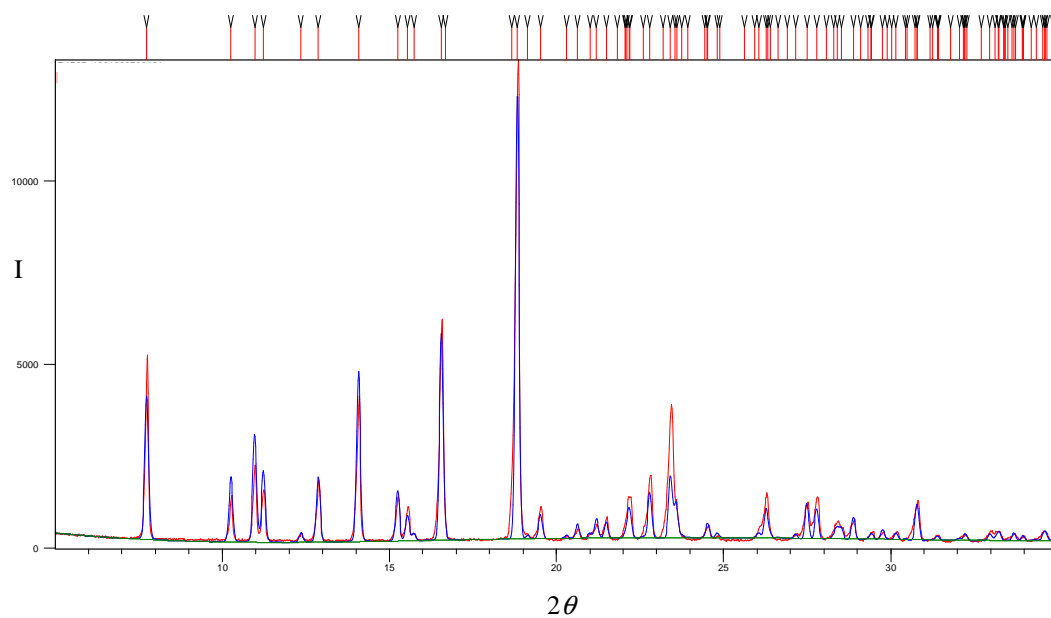


Figura 4.B.17. Refinamiento Rietveld de **9**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

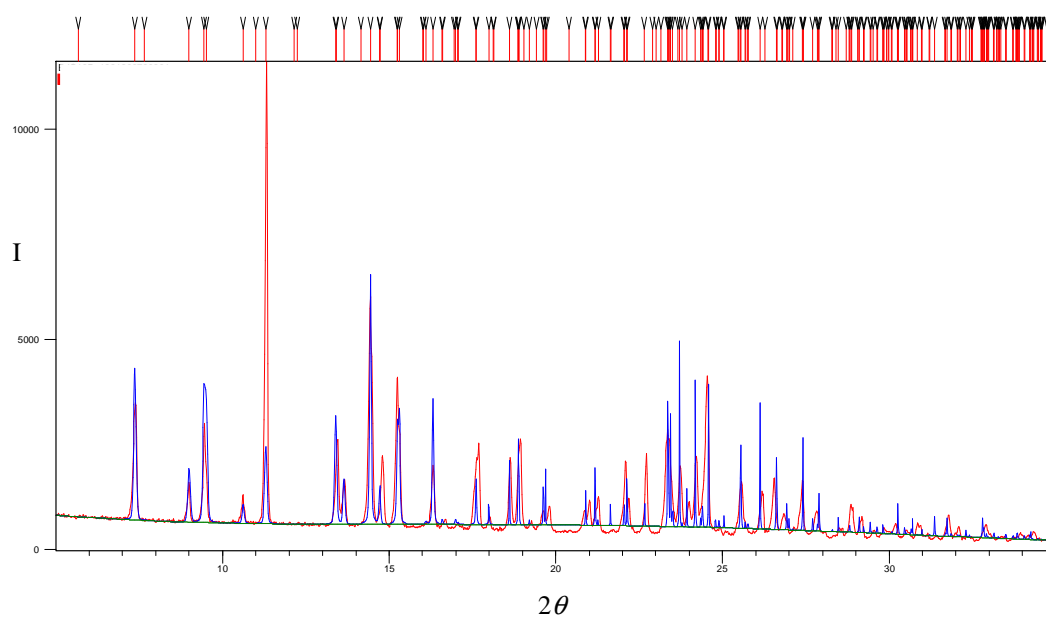


Figura 4.B.18. Refinamiento Rietveld de **10**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

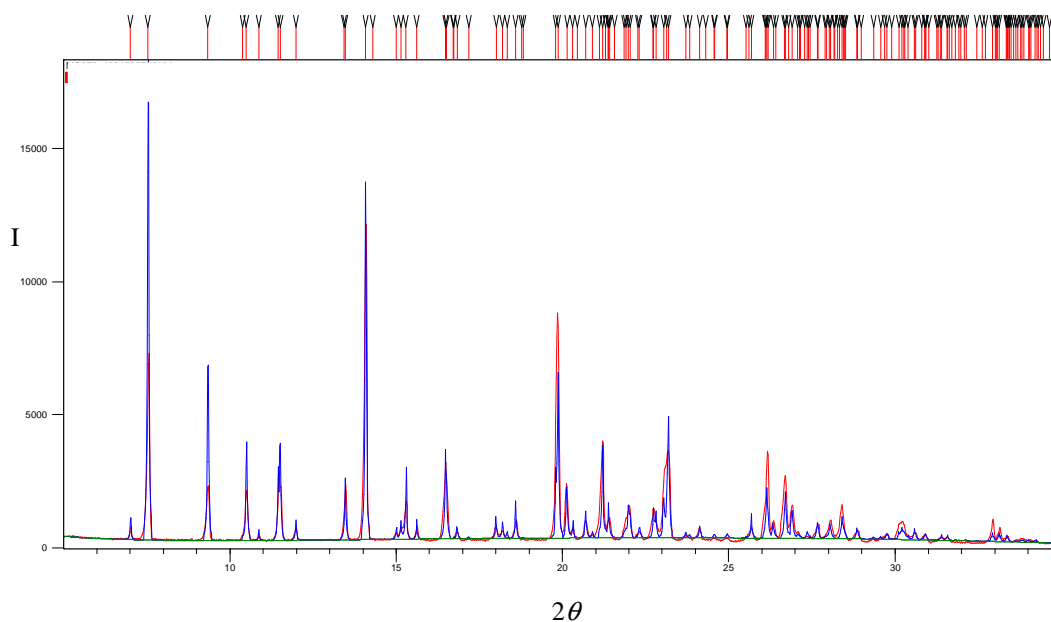


Figura 4.B.19. Refinamiento Rietveld de **11**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

6. Magnetismo y cálculos teóricos DFT con el modelo BS

Para estudiar las propiedades magnéticas de los compuestos estudiados en esta sección, se ha medido la susceptibilidad magnética a temperatura variable, a 0.5 T, de **7** y **9–11** y a 0.01 T, de **9** y **10**.

$[\text{Ni}_2(3,4,5\text{-tmb})_4(4,4'\text{-bpy})]$ (**7**) y $[\text{Ni}_2(2\text{-ntc})_4(4,4'\text{-bpy})]$ (**8**)

En la figura 4.B.20 se muestra la representación del momento magnético y la susceptibilidad magnética de **7** frente a la temperatura en el rango 300–2 K. Como se puede observar, el comportamiento magnético del compuesto polímero **7** es muy similar al del compuesto molecular **6** (figura 4.A.34) ya que la susceptibilidad magnética decrece al enfriar en el intervalo 300–90 K, para luego aumentar en el intervalo 90–2 K. Además, el valor del momento magnético a temperatura ambiente es aproximadamente la mitad del esperado para un complejo dinuclear de níquel. Esto se debe, al igual que en **6**, a la existencia de interacciones antiferromagnéticas desde temperaturas superiores a la temperatura ambiente. El momento magnético de **7** disminuye constantemente al disminuir la temperatura, pasando de un valor de $2.22 \mu_B$ a 300 K a un valor de $0.31 \mu_B$ a 2 K.

La gran similitud de las propiedades magnéticas de **7** con las del compuesto molecular **6** indica que las interacciones magnéticas entre dímeros en las cadenas de **7** deben ser débiles, como ocurría en **6**.

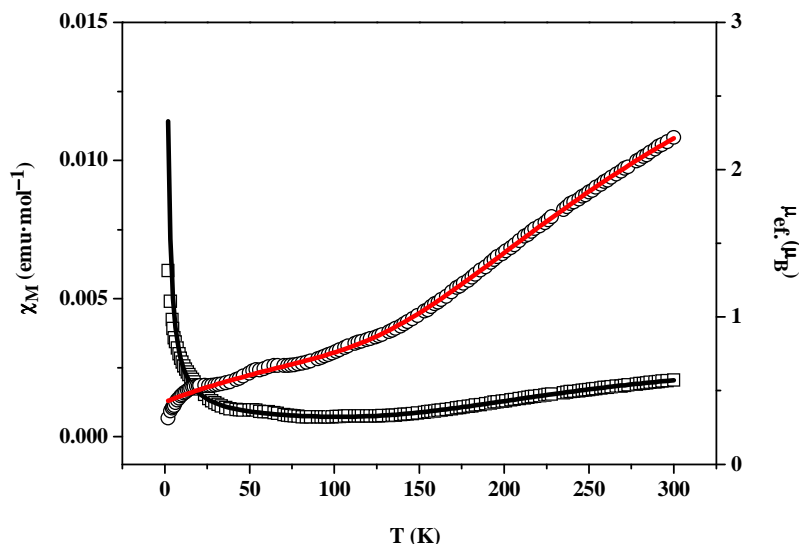


Figura 4.B.20. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **7**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 4.A.1 (véase el anexo B).

Para tratar de entender mejor el fuerte acoplamiento antiferromagnético observado en **7**, se han llevado a cabo cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y se ha hecho uso del modelo de simetría rota (BS), propuesto por Noodleman (*Mouesca et al. 1995 a y b; Noodleman y Davidson 1986; Noodleman et al. 1985; Noodleman y Baerends, 1984; Noodleman, 1981*), para estimar la constante de acoplamiento antiferromagnético (J). La estrategia seguida ha sido calcular la energía de una unidad *paddlewheel* (figura 4.B.21) del compuesto **7** en su estado de alto espín ($S = 2$), y a partir de ese resultado, la del estado BS. Para ello, se llevó a cabo la optimización de geometría, sin restricciones, de la estructura del compuesto al nivel de teoría DFT/B3LYP para un estado quintuplete. La aproximación inicial a la función de onda del estado BS se generó a partir de la del estado quintuplete ($S = 2$) modificando los espines de los orbitales moleculares asociados principalmente a los átomos de Ni, dando lugar a un estado de simetría rota en el sentido de que los dos centros tengan densidades de espín opuestas. Si se lleva a cabo un nuevo ciclo autoconsistente (SCF) partiendo de la aproximación inicial antes descrita y, fijando la

multiplicidad a uno, el proceso converge al estado BS. El determinante que define al estado BS es función propia del operador S_z con autovalor = 0. Sin embargo, el valor medio del operador S^2 que se obtiene es próximo a 2, un estado triplete. El estado BS puede, entonces, interpretarse como el producto de dos tripletes locales situados en los átomos de níquel con valores de $S_z +1$ y -1 , respectivamente. En el estado BS calculado, las densidades de espín en los átomos de níquel son muy grandes mientras que los átomos que los rodean muestran solo una pequeña polarización (figura 4.B.21).

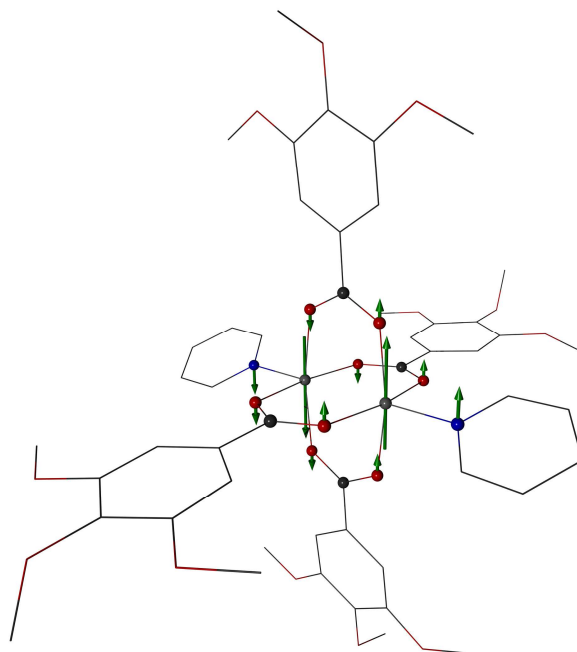


Figura 4.B.21. Unidad paddlewheel de **7** en la que se muestran las densidades de espín calculadas para el estado de simetría rota (BS).

La constante de acoplamiento J puede estimarse a partir de la diferencia de energía entre los estados de alto espín (AE) y de simetría rota (BS). Para esto se puede utilizar la ecuación 4.B.1, válida para sistemas con dos centros magnéticos que acogen dos electrones desapareados cada uno. El valor de energía obtenido para el estado de AE es mayor al del estado de BS, lo cual quiere decir que el acoplamiento antiferromagnético observado en el estado BS hace más estable el sistema. El valor de J obtenido con esta estimación es de -356 cm^{-1} , lo que indica un fuerte acoplamiento antiferromagnético, en concordancia con los resultados experimentales.

$$-2J = E_{AE} - E_{BS} \quad (\text{ecuación 4.B.1})$$

Como ya se ha comentado en la sección anterior, se ha observado una curva parecida en compuestos similares. Aunque la caída del momento magnético se ha

explicado por un acoplamiento antiferromagnético muy fuerte a través de los ligandos carboxilato asumiendo la ausencia total de enlace metal-metal (Novotortsev *et al.* 2000; Husebye *et al.* 1994; Kirillova *et al.* 1980), es probable que exista una comunicación directa entre los átomos metálicos a través de una débil interacción o a través del espacio, como parece indicar la distribución de espín calculada para el estado de BS.

Por otro lado, el ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación 4.A.1 (véase el anexo B), proporciona un valor para la constante antiferromagnética intradímero (J) de -568 cm^{-1} y para la constante antiferromagnética interdímero (zJ') de -54 cm^{-1} . Todos los datos obtenidos en este ajuste, junto con el de los demás compuestos estudiados en esta sección se encuentran recogidos en la tabla 4.B.5. Es importante destacar que los valores obtenidos son muy similares a los encontrados en **6**, aunque los valores de J son sensiblemente mayores en valor absoluto para **7** que los calculados para $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})\text{L}_2]$ ($\text{L} = 2,4\text{-dimetilpiridina}, 2,5\text{-dimetilpiridina}, 2\text{-etilpiridina}, 2\text{-picolina}, \text{quinolina y PPh}_3$) ($-J = 126\text{--}224 \text{ cm}^{-1}$) (Husebye *et al.* 1994) y para $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)(\text{py})_2]$ ($J = -126 \text{ cm}^{-1}$) (Novotortsev *et al.* 2000). El hecho de que se obtengan valores grandes de acoplamiento antiferromagnético en complejos tanto moleculares como polímeros, demuestra que estas interacciones se producen fundamentalmente en la unidad *paddlewheel*.

Tabla 4.B.5. Parámetros de ajuste obtenidos de los datos magnéticos de **7**, **9**, **10** y **11**.

	Ecuaciones	g	$D (\text{cm}^{-1})$	$zJ' (\text{cm}^{-1})$	$J (\text{cm}^{-1})$	$P (\%)$	TIP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	σ^2
7	4.A.1	2.20 ^a	—	-54	-568	0.05	$5 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$
9	1.3 y 1.4	2.24	-13	—	—	—	—	$3.8 \cdot 10^{-3}$
	1.3, 1.4 y 1.8	2.25	-8	-0.4	—	—	—	$3.1 \cdot 10^{-3}$
10	1.3 y 1.4	2.21	-16	—	—	—	—	$4.8 \cdot 10^{-3}$
	1.3, 1.4 y 1.8	2.23	-8	-0.7	—	—	—	$2.7 \cdot 10^{-3}$
11	1.6	2.33	—	—	-1.6	—	—	$2.8 \cdot 10^{-3}$

$$\sigma^2 = \sum (\mu_{\text{ef. calc.}} - \mu_{\text{ef. exp.}})^2 / \mu_{\text{ef. exp.}}^2. \text{ } ^a \text{Este valor se fijó en el ajuste.}$$

$[\text{Ni}(\text{9-atc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (**9**) y $[\text{Ni}(3,4,5\text{-tmb})_2(t\text{-bpee})]$ (**10**)

Los compuestos **9** y **10** muestran comportamientos magnéticos muy diferentes al de **7** pero similares entre sí (figuras 4.B.22 y 4.B.23). En ambos casos, la susceptibilidad magnética muestra un incremento continuo con la disminución de la temperatura, lo que

es característico de compuestos paramagnéticos. Los momentos magnéticos de **9** y **10** a temperatura ambiente son de 3.12 y 3.10 μ_B , respectivamente. Estos valores son próximos a los esperables para un átomo de níquel(II) con una contribución orbital al momento magnético efectivo. La representación del momento magnético frente a la temperatura muestra valores constantes del momento magnético desde 300 hasta unos 25 K, donde se aprecia un pequeño máximo. Por debajo de 25 K, se observa una caída pronunciada del momento magnético, que seguramente es debida al desdoblamiento a campo nulo típico de compuestos octaédricos de níquel(II) y a un pequeño acoplamiento antiferromagnético entre centros metálicos vecinos.

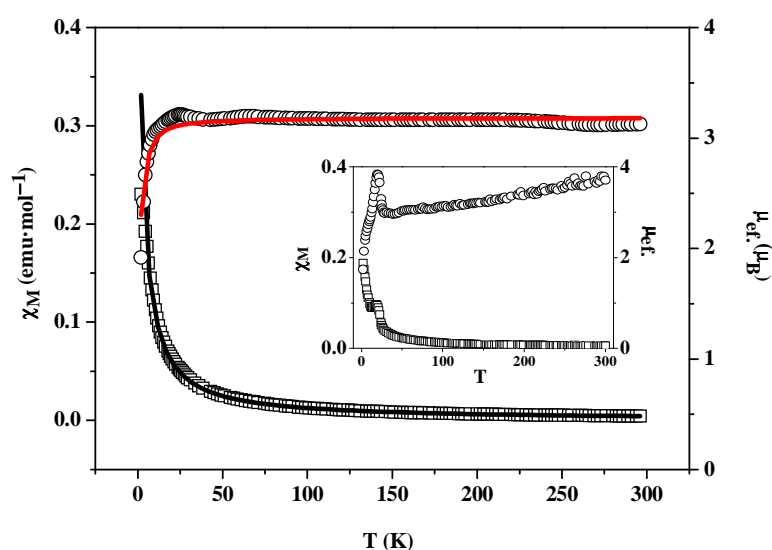


Figura 4.B.22. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **9**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B). Inserto: Medidas realizadas a 0.01 T.

Se han realizado medidas magnéticas con un campo aplicado mucho más bajo, 0.01 T, y el máximo que aparece a 25 K se hace más agudo (insertos figuras 4.B.22 y 4.B.23). Como las distancias Ni...Ni más cortas son 8.351 en **9** y 6.003 Å en **10** es posible que existan interacciones ferromagnéticas entre cadenas. No obstante, no se puede descartar la existencia de una pequeña impureza ferromagnética.

Los datos magnéticos de los compuestos **9** y **10** se han ajustado usando las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B), válidas para compuestos de níquel(II) anisotrópicos y que tienen en cuenta la existencia de desdoblamiento a campo cero típico de un compuesto d^8 con una geometría octaédrica axialmente distorsionada. Los valores de g y de D obtenidos del ajuste son similares a los encontrados en los

compuestos estudiados en la sección A y en otros complejos de níquel(II) similares. (Biswas *et al.* 2011; Chaudhuri *et al.* 2007; Prushan *et al.* 2007; George *et al.* 2006; Nanda *et al.* 1998; Wertz *et al.* 1972). Todos los valores obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 4.B.5.

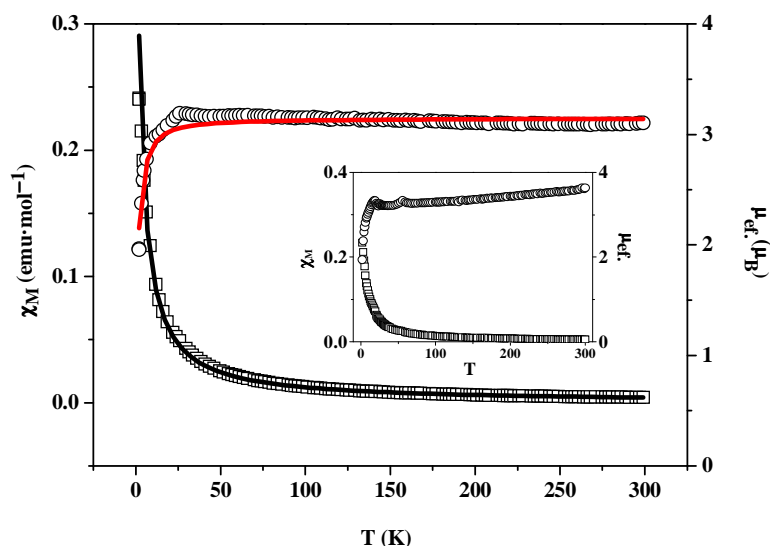


Figura 4.B.23. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **10**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B). Inserto: Medidas realizadas a 0.01 T.

Como ya se ha comentado anteriormente, un pequeño acoplamiento antiferromagnético intermolecular adicional entre los átomos metálicos puede contribuir también a la caída del momento magnético a bajas temperaturas. La ecuación 1.8 (véase el anexo B) considera esta posible interacción (zJ'), con la aproximación del campo molecular. Los parámetros obtenidos de este segundo ajuste se muestran también en la tabla 4.B.5. Se ha estimado un valor de zJ' de -0.4 cm^{-1} para **9** y de -0.7 cm^{-1} para **10** y se han obtenido unos factores de acuerdo ligeramente superiores a los obtenidos con el otro modelo.

$[Ni_2(2\text{-ntc})_4(t\text{-bpee})_2]$ (11**)**

La susceptibilidad magnética de **11** aumenta continuamente según desciende la temperatura, hasta alcanzar un máximo a 6 K. El momento magnético a temperatura ambiente es de $4.61 \mu_B$, próximo al valor esperado para un sistema de dos átomos de Ni(II) magnéticamente independientes (ecuación 1.5, anexo B). La representación del momento magnético frente a la temperatura muestra valores casi constantes en el

intervalo 300–50 K. A temperaturas inferiores se observa un descenso, que es suave hasta unos 15 K y brusco a temperaturas más bajas (figura 4.B.24).

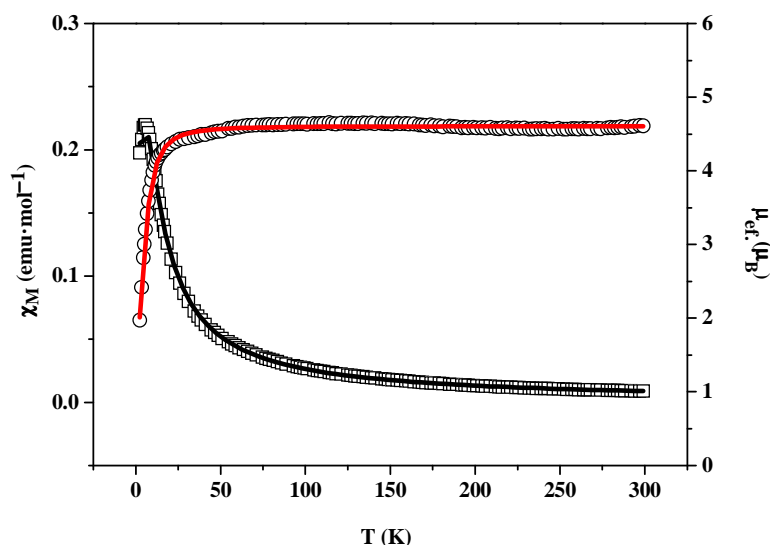


Figura 4.B.24. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **11**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 1.6 (anexo B)

El comportamiento magnético de **11** se ha ajustado empleando la ecuación de Bleaney-Bowers (ecuación 1.6, anexo B), que considera solo el débil acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de níquel de la unidad dímica. Así, se obtiene un valor de g similar al obtenido para otros compuestos. Como era de esperar, por la existencia de un máximo en la curva de susceptibilidad magnética, se ha obtenido un valor de J más grande en valor absoluto que para **9** y **10** (tabla 4.B.5).

Del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 1.7 (anexo B), que considera el desdoblamiento a campo cero, se obtienen unos peores parámetros de ajuste. La incorporación de la aproximación del campo molecular (ecuación 1.8, anexo B) o de un término de *TIP* (paramagnetismo independiente de la temperatura) a la ecuación tampoco mejora la calidad del ajuste en ningún caso, por lo que no se han tenido en cuenta.

C. POLÍMERO MONODIMENSIONAL $[Ni(tp)(OH_2)_4]$

1. Síntesis

El compuesto $[Ni(tp)(OH_2)_4]$ (tp = tereftalato o 1,4-bencenodicarboxilato) (**12**) se obtiene por reacción a temperatura ambiente en medio acuoso de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y tereftalato sódico. Aunque se observa la formación del producto transcurridos unos 10 minutos de reacción, se deja reaccionar durante 12 horas para mejorar el rendimiento. El producto obtenido de esta manera es cristalino, pero no se obtienen monocristales aptos para difracción de rayos X de monocristal. Además, el compuesto **12** es insoluble en cualquier disolvente habitual y una vez formado no es posible recrystalizarlo. Sin embargo, se han conseguido monocristales de **12** por difusión de una disolución acuosa de tereftalato sódico en una disolución acuosa de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Se debe destacar que el producto también cristaliza partiendo de disoluciones más diluidas que la mencionada en la parte experimental, aunque con un tiempo de reacción mayor.

La reacción de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y tereftalato sódico en condiciones solvotermales da lugar a la formación de un producto diferente, $[Ni_3(tp)_2(OH)_2(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$. Su estructura cristalina fue resuelta usando métodos *Ab initio* a partir de los datos de rayos X de polvo (Carton *et al.* 2007). La formación de este compuesto se ha identificado por difracción de rayos X de polvo. Sin embargo, y a pesar de los diversos intentos llevados a cabo, el compuesto no se ha podido obtener puro ya que la muestra contiene como impureza ácido tereftálico, insoluble en los disolventes comunes. Como se puede comprobar en la literatura, la presencia de ácido tereftálico como impureza es muy frecuente cuando se trabaja con él o sus sales (Kurmo *et al.* 2001).

2. Espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo de **12** (figura 4.C.1) muestra claramente bandas en torno a 3150 cm^{-1} debidas a las vibraciones de tensión O-H de las moléculas de agua presentes en el compuesto. La tensión COO antisimétrica aparece desdoblada. La primera de ellas es poco intensa y aparece a 1595 cm^{-1} . La segunda, en cambio, es mucho más intensa, se encuentra a 1534 cm^{-1} y forma una banda ancha junto con la tensión C-C aromática del ligando tereftalato. La tensión COO simétrica se encuentra a 1387 cm^{-1} . Por lo tanto, la separación entre las bandas de tensión COO simétrica y antisimétrica en el espectro infrarrojo de **12** es de 207 y 147 cm^{-1} .

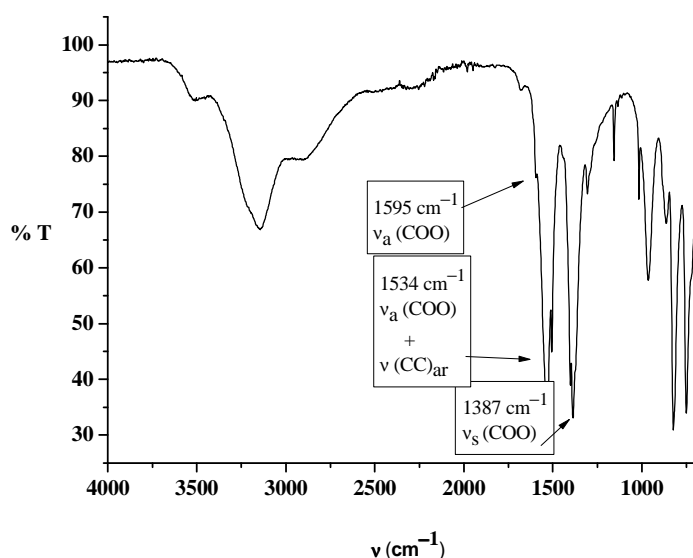


Figura 4.C.1. Espectro infrarrojo de **12**.

Como ocurría en los compuestos **1–3**, en el empaquetamiento en estado sólido de **12** se establecen numerosos enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno carbonílicos de los grupos carboxilato monodentados y los átomos de hidrógeno de los ligandos agua (véase la sección estructural). Esto hace que las bandas $\nu_a(\text{COO})$ se encuentren desplazadas a valores de frecuencia más parecidos a los de los carboxilato puente. (Nakamoto, 2009).

3. Análisis termogravimétrico

El compuesto **12** se descompone esencialmente en dos etapas. En primer lugar se puede observar una pérdida de peso del 24% (figura 4.C.2) entre 100 y 170 °C, correspondiente a cuatro moléculas de agua. Lo que significa que puede obtenerse el compuesto anhidro. No se detecta una nueva pérdida de masa reseñable hasta una temperatura próxima a 400 °C, a partir de la cual el compuesto descompone para formar monóxido de níquel.

4. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal

Como se detalla en la sección experimental, se han obtenido monocristales de **12** mediante una cristalización en doble fase.

El anexo C se encuentran recogidos los datos cristalográficos y de refinamiento más importantes de la estructura del compuesto. Los centros metálicos del compuesto **12** presentan una coordinación octaédrica con un entorno NiO_6 , formado por dos átomos

de oxígeno pertenecientes a dos ligandos tereftalato diferentes en disposición *trans*, y a cuatro átomos de oxígeno de moléculas de agua (figura 4.C.3). Las distancias Ni-O se encuentran en el intervalo 2.007–2.108 Å.

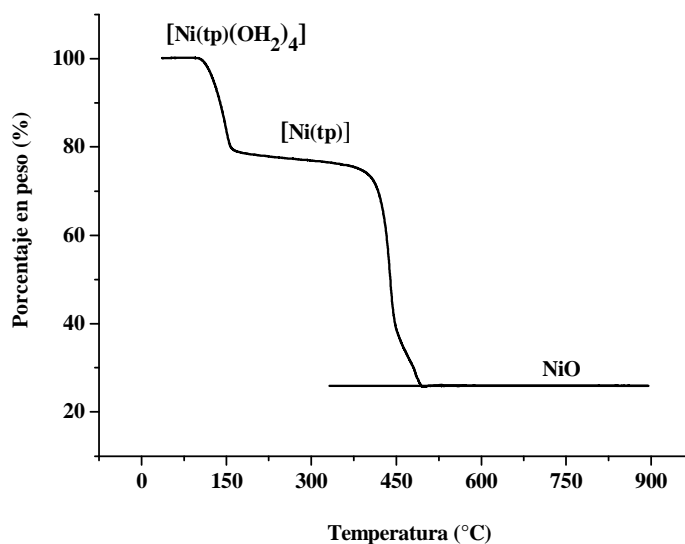


Figura 4.C.2. Curva termogravimétrica de **12**.

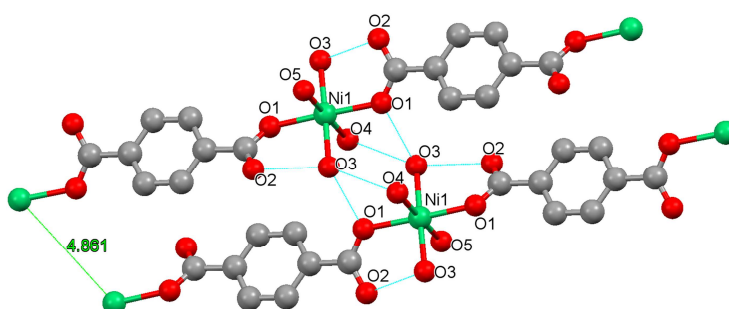


Figura 4.C.3. Representación de dos cadenas de **12** junto con los enlaces de hidrógeno intra- e intercadenas que las unen.

Los ligandos tereftalato actúan como puente a dos centros de níquel mediante un átomo de oxígeno de cada uno de sus grupos carboxilato. De esta manera se forma una cadena monodimensional a lo largo del eje *a*. La distancia Ni···Ni intracadena más corta es de 11.375 Å, mientras que la distancia menor entre átomos de níquel de distintas cadenas es 4.861 Å. Entre estas cadenas tan próximas se establecen numerosos enlaces de hidrógeno, que se muestran en la figura 4.C.3.

En la tabla 4.C.1 se muestran las distancias dador- aceptor y los ángulos O-H-O de todos los enlaces de hidrógeno observados en **12**. Los enlaces de hidrógeno que unen las cadenas mostradas en la figura 4.C.3 se establecen entre los átomos $\text{O}_3 \cdots \text{O}_1$ y

$O_3 \cdots O_4$. También existen enlaces de hidrógeno intercadena adicionales ($O_5 \cdots O_2$) que dan lugar a la formación de una estructura supramolecular tridimensional. Además, en la estructura se observan enlaces de hidrógeno dentro de la cadena ($O_3 \cdots O_2$).

Tabla 4.C.1. Distancias dador (D) - aceptor (A) y ángulos O-H-O presentes en los enlaces de hidrógeno de **12**.

D...A	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Grupos involucrados	Tipo
$O_3 \cdots O_2$	2.607	161.07	H ₂ O / carboxilato	Intracadena
$O_3 \cdots O_1$	2.699	166.83	H ₂ O / carboxilato	Intercadena
$O_3 \cdots O_4$	2.814	156.65	H ₂ O / H ₂ O	Intercadena
$O_5 \cdots O_2$	2.660	151.73	H ₂ O / carboxilato	Intercadena

5. Difracción de rayos X de polvo

Se ha obtenido un excelente factor de acuerdo entre el difractograma teórico simulado con los datos de un monocristal de **12** y el difractograma experimental de la muestra del sólido microcristalino obtenido por el procedimiento descrito en la parte experimental (figura 4.C.4). Esto demuestra la existencia de una sola fase.

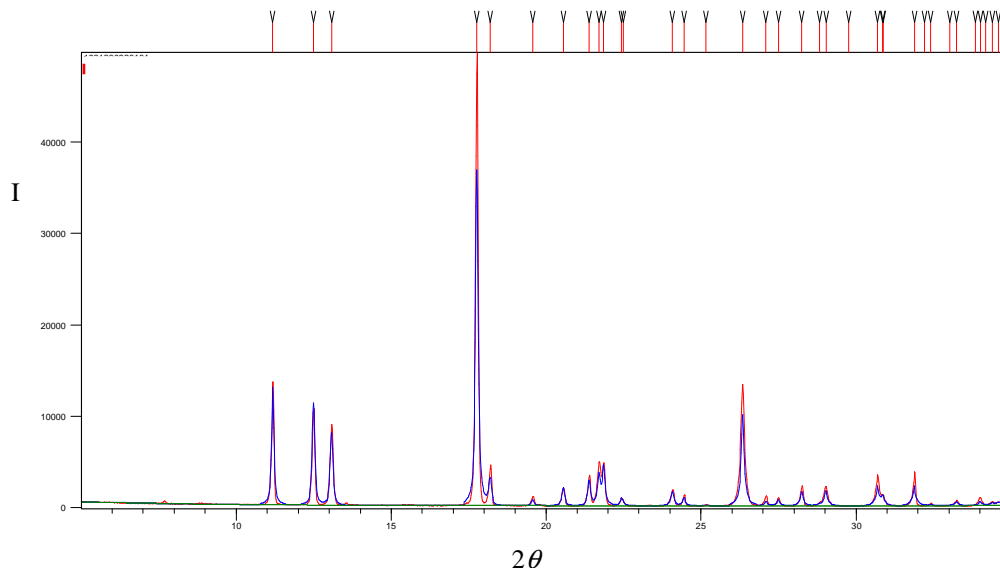


Figura 4.C.4. Refinamiento Rietveld de **12**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

6. Magnetismo

Para estudiar el comportamiento magnético de **12** se ha medido la magnetización frente a la temperatura en el intervalo 300–20 K, a 0.5 T, y frente al campo magnético a 2 K. La susceptibilidad magnética muestra un incremento continuo con la disminución de la temperatura. El valor del momento magnético a temperatura ambiente ($3.32 \mu_B$) es próximo al esperado para un espín 1 con acoplamiento espín-orbita. El momento magnético, sin embargo, decrece ligeramente con la disminución de la temperatura en el intervalo 300–20 K. A partir de este punto, un descenso de la temperatura provoca primero un incremento del momento magnético hasta que se alcanza un máximo a 15 K y a continuación, una ligera caída del mismo a bajas temperaturas (figura 4.C.5).

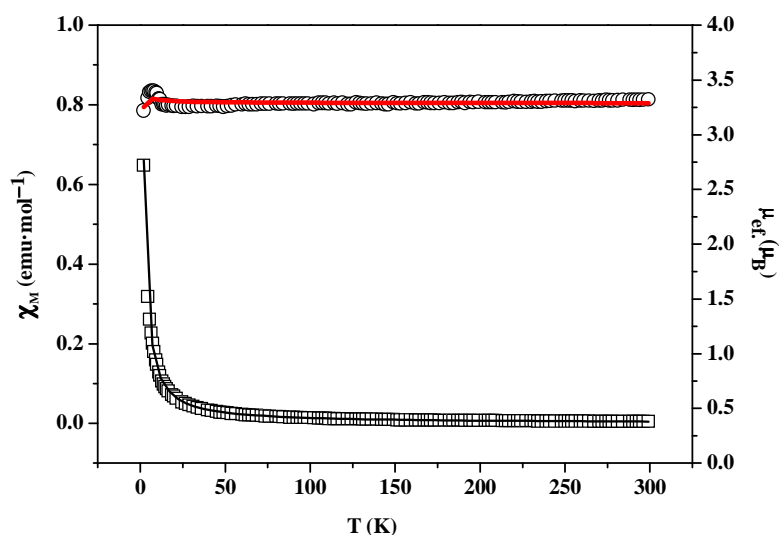


Figura 4.C.5. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura, medida a 0.5 T, de **12**. Las líneas continuas son el resultado de ajustar los datos experimentales con las ecuaciones 1.3, 1.4 y 1.8 (véase el anexo B).

Del ajuste de $\chi^{-1}(T)$ usando la ley de Curie-Weiss en el intervalo 300–25 K (figura 4.C.6), se obtienen los valores $C = 1.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\theta = 2.33 \text{ K}$. El signo positivo de θ indica la existencia predominante de interacciones ferromagnéticas. La magnitud de estas interacciones ($zJ = 2.4 \text{ cm}^{-1}$) se calcula con la ecuación 4.C.1.

$$zJ = \frac{3k\theta}{S(S+1)} \quad (\text{ecuación 4.C.1})$$

Se han ajustado los datos experimentales también con un modelo más completo, que considera el desdoblamiento a campo cero típico de los compuestos d^8 de Ni(II)

(ecuaciones 1.3 y 1.4, anexo B) y un intercambio magnético intermolecular (zJ) como perturbación del campo molecular (ecuación 1.8, anexo B). Los parámetros obtenidos del ajuste son $g = 2.32$, $D = 2.1 \text{ cm}^{-1}$, $zJ = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma^2 = 6.4 \cdot 10^{-4}$. El signo positivo de zJ obtenido de este segundo ajuste también indica la existencia de interacciones ferromagnéticas en **12**.

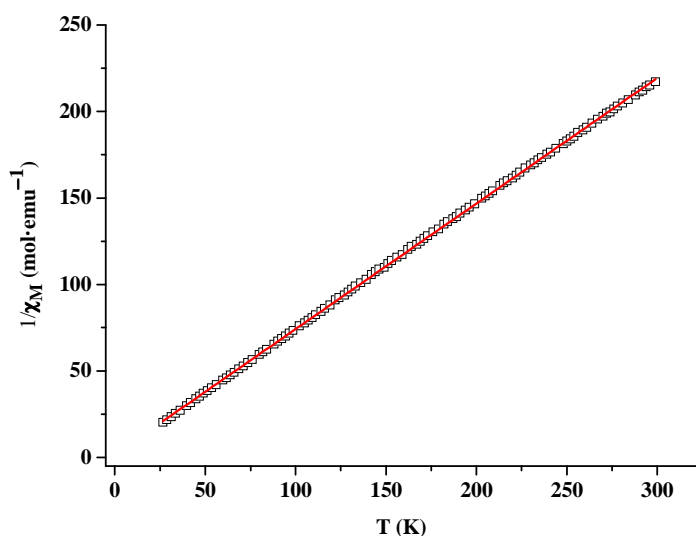


Figura 4.C.6. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, medida a 0.5 T, de **12**. La línea continua es el resultado de ajustar los datos experimentales con la ley de Curie-Weiss.

El valor del momento magnético de **12** se mantiene alto incluso a temperaturas muy bajas ($3.22 \mu_B$ a 2 K). Este comportamiento distingue este compuesto de otros complejos del tipo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CRCO}_2)(\text{OH}_2)_4]$ que tienen momentos magnéticos más bajos a 2.0 K. Concretamente, el valor del momento magnético a esta temperatura es de $2.45 \mu_B$ en el compuesto $[\text{Ni}(\text{ad})(\text{OH}_2)_4]$ (ad = adipato) (*Bakalbassis et al. 2001*), de $1.41 \mu_B$ en $[\text{Ni}(\text{chdc})(\text{OH}_2)_4]$ (chdc = *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxilato) (*Chen et al. 2006 a*), de $1.44 \mu_B$ en $[\text{Ni}(\text{nda})(\text{OH}_2)_4]$ [nda = 2,2'-(naftaleno-2,7-diylbis(oxi))diacetato] (*Ji et al. 2010*) y de $2.45 \mu_B$ en $[\text{Ni}(\text{dhbd})(\text{OH}_2)_4]$ (dhbd = α,α' -dihidroxibencil-4,4'-dicarboxilato) (*Ma et al. 2010*). Es importante destacar que con el último compuesto, $[\text{Ni}(\text{dhbd})(\text{OH}_2)_4]$, se establecen además interacciones ferromagnéticas y que, aún así, el momento magnético a baja temperatura es considerablemente más bajo que en **12**.

La representación de M frente a H medida a 2 K entre -50 kOe y 50 kOe se muestra en la figura 4.C.7. El valor de M crece rápidamente a campos bajos y se aproxima a la saturación a altos campos. A pesar de la existencia de interacciones

ferromagnéticas, no se aprecia histéresis, como ocurre frecuentemente en los imanes blandos.

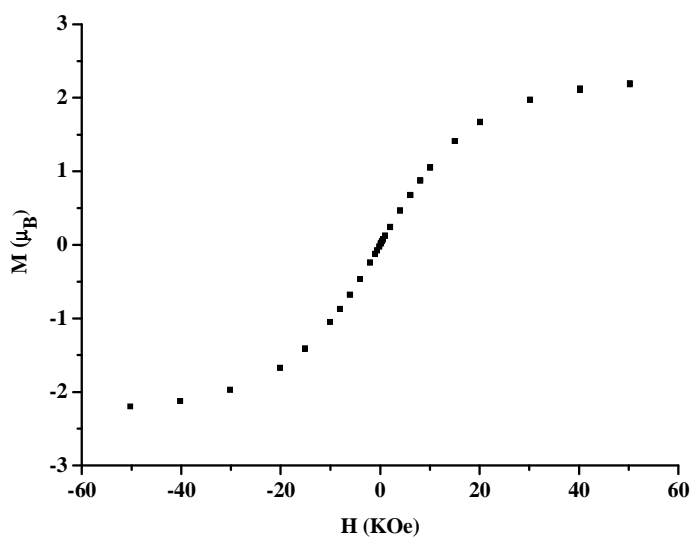


Figura 4.C.7. Variación de la magnetización frente al campo magnético, medida a 2 K, de **12**.

Ya que la distancia $Ni \cdots Ni$ en la cadena es demasiado larga como para esperar intercambio magnético a través del ligando tereftalato (11.375 Å), la interacción debe ocurrir entre átomos de níquel de diferentes cadenas. La distancia intercadena $Ni \cdots Ni$ más corta (4.861 Å), es mucho menor que la intracadena. Los átomos de níquel que se encuentran a esa distancia forman, a través de enlaces de hidrógeno, una cadena en zigzag con un ángulo $Ni \cdots Ni \cdots Ni$ de 125.04° (figura 4.C.8, tabla 4.C.2).

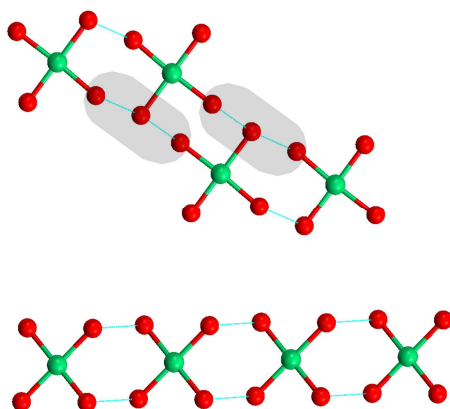


Figura 4.C.8. Vista a lo largo de la dirección de propagación de las cadenas, de los iones de $Ni(II)$ y los ligandos agua situados en el plano bc , mostrando las cadenas imaginarias en zigzag de **12** (arriba) y las cadenas imaginarias lineales de $[Ni(ad)(OH_2)_4]$ (Bakalbassis *et al.* 2001) (abajo).

Tabla 4.C.2. Distancias M···M, ángulos M···M···M y tipo de interacciones magnéticas encontradas en compuestos de fórmula $[M(O_2CRCO_2)(OH_2)_4]$.

	M···M intra (Å)	M···M inter (Å)	M···M···M inter (°)	Interacciones magnéticas	Referencia
12	11.375	4.861	125.04	Ferro- magnéticas	Este trabajo
[Ni(ad)(OH ₂) ₄]	11.885	4.781	180.00	Antiferro- magnéticas	<i>Bakalbassis et al. 2001</i>
[Ni(chdc)(OH ₂) ₄]	11.357	4.893	180.00	Antiferro- magnéticas	<i>Kurmoo et al. 2006</i>
[Ni(nda)(OH ₂) ₄]	18.914	4.900	180.00	Antiferro- magnéticas	<i>Ji et al. 2010</i>
[Co(nda)(OH ₂) ₄]	18.944	4.924	180.00	Antiferro- magnéticas	<i>Ji et al. 2010</i>
[Co(dhbd)(OH ₂) ₄]·2H ₂ O	16.977	5.161	173.29	Ferro- magnéticas	<i>Ma et al. 2010</i>
[Co(fum)(OH ₂) ₄]	9.950	5.526	180.00	Ninguna	<i>Bora y Das, 2012</i>

Dianiones: ad = adipato; chdc = *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxilato; nda = 2,2'-(naftaleno-2,7-diylbis(oxi))diacetato; dhbd = α,α' -dihidroxibencil-4,4'-dicarboxilato; fum = fumarato.

Las distancias M···M, los ángulos M···M···M y el tipo de interacciones magnéticas en compuestos de fórmula $[M(O_2CRCO_2)(OH_2)_4]$ (M = Co, Ni) se encuentran recopilados en la tabla 4.C.2 junto con los valores encontrados en **12**. Hasta la publicación de **12**, los únicos compuestos con esta composición que presentaban interacciones ferromagnéticas eran los compuestos de fórmula $[M(dhbd)(OH_2)_4]$ (M = Ni(II), Co(II)) (*Ma et al. 2010*). Cabe destacar que la estructura cristalina del derivado de níquel no fue resuelta, solo fue sugerida a partir de los datos de rayos X de polvo y que, por tanto, la estructura cristalina de **12** es la primera estructura resuelta de un compuesto $[Ni(O_2CRCO_2)(OH_2)_4]$ que presenta interacciones ferromagnéticas.

Es importante mencionar que las distancias más cortas entre átomos metálicos son similares en compuestos con interacciones ferro- y antiferromagnéticas y que, sin embargo, el ángulo M···M···M es de 180° en los compuestos con interacciones antiferromagnéticas y menor de 180° en los complejos que presentan interacciones ferromagnéticas.

Observando detenidamente la estructura cristalina de **12**, parece razonable asumir que las interacciones ferromagnéticas deben producirse a través de los enlaces de hidrógeno. El complejo $[Co(dhbd)(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$ (*Ma et al. 2010*), que presenta interacciones ferromagnéticas, muestra una disposición de enlaces de hidrógeno muy diferente a la observada en **12**. No obstante, el número, la naturaleza y la geometría de los enlaces de hidrógeno que unen las unidades octaédricas del complejo $[Ni(ad)(OH_2)_4]$ (*Bakalbassis et al. 2001*), es básicamente la misma que la encontrada en **12** (tabla 4.C.3). Un análisis cuidadoso de ambas estructuras revela que hay diferencia entre las dos estructuras. Para visualizar mejor este hecho, en la figura 4.C.8 se representa un fragmento de cuatro unidades octaédricas consecutivas. La disposición en zigzag encontrada en la estructura de **12** permite a una molécula de agua coordinada establecer dos enlaces de hidrógeno casi alineados que comunican tres unidades metálicas. Este comunicación directa no es posible en el compuesto $[Ni(ad)(OH_2)_4]$ y podría ser la responsable de las distintas propiedades magnéticas encontradas en **12**. No es la primera vez que en este grupo de investigación se muestra cómo interacciones de hidrógeno pueden cambiar el comportamiento de un compuesto (*Cotton et al. 2007*).

Tabla 4.C.3. Distancias y ángulos de torsión en los que están involucrados átomos de oxígeno que forman enlaces de hidrógeno intermolecular de compuestos $[Ni(O_2CRCO_2)(OH_2)_4]$.

	12	$[Ni(ad)(OH_2)_4]$	$[Ni(chdc)(OH_2)_4]$	$[Ni(nda)(OH_2)_4]$
$O_A \cdots O_C$ (Å)	2.690	2.686	2.890 2.855	2.881
$Ni-O_A-O_C-Ni$ (°)	85.52	85.74	88.08 85.09	87.03
$O_A \cdots O_A$ (Å)	2.814	2.879		2.840
$Ni-O_A-O_A-Ni$ (°)	87.42	85.04		81.96
Interacciones magnéticas	Ferro-magnéticas	Antiferro-magnéticas	Antiferro-magnéticas	Antiferro-magnéticas
Referencia	Este trabajo	<i>Bakalbassis et al. 2001</i>	<i>Kurmoo et al. 2006</i>	<i>Ji et al. 2010</i>

O_A = Átomo de oxígeno de una molécula de agua. O_C = Átomo de oxígeno de un grupo carboxilato.

D. POLÍMEROS BIDIMENSIONALES DEL TIPO $[\text{NiX}_2(\text{N-N})]$

1. Síntesis

Los derivados cloruro de fórmula $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ se obtuvieron en condiciones solvotermales y activadas por microondas por reacción de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con cinco ligandos N,N' -dadores distintos: pirazina (**13**), 4,4'-bipiridina (**14**), *trans*-4,4'-diazobipiridina (**15**), *trans*-1,2-bis(4-bipiridil)eteno (**16**), 1,2-bis(4-piridil)etano (**17**) (figura 4.D.1).

Los bromuros con estequiometría $[\text{NiBr}_2(\text{N-N})]$ se prepararon en las mismas condiciones que los cloruros, haciendo reaccionar $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 4,4'-bipiridina (**18**), *trans*-4,4'-diazobipiridina (**19**) y *trans*-1,2-bis(4-piridil)eteno (**20**). Cuando se emplearon como ligandos N,N' -dadores pirazina o 1,2-bis(4-piridil)etano no se obtuvieron bromuros con la estequiometría buscada, ya que todas las pruebas realizadas condujeron a la formación de $[\text{NiBr}_2(\text{pirazina})_2]$ (James, 2002) y a una mezcla de compuestos insolubles, respectivamente.

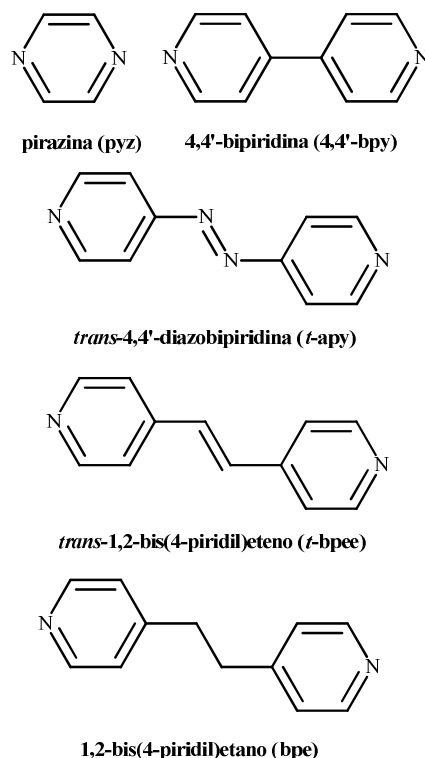


Figura 4.D.1. Ligandos N,N' -dadores empleados en la preparación de los compuestos $[\text{NiX}_2(\text{N-N})]$.

Se han ensayado reacciones de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con más ligandos N,N' -dadores como el 1,2-bis(4-piridil)propano y la *trans*-4,4'-ditiobipiridina. No obstante, en todos los casos se formaron compuestos cuyos análisis elementales indican una

estequiometría distinta a la buscada $\{NiCl_2[1,2-bis(4-piridil)propano]_2\} \cdot nH_2O$ (Carlucci *et al.* 2009) y $[NiCl_2(trans-4,4'-ditiobipiridina)_2]$.

La síntesis de los compuestos $[NiX_2(4,4'-bpy)]$ ($X = Cl, Br$) (**14** y **18**) a temperatura ambiente en agua, etanol o una mezcla de ambos como medio de reacción, ha sido descrita anteriormente por otros investigadores aunque en ningún caso se obtuvieron monocristales de estos compuestos (Masciocchi *et al.* 1996; Ferraro y Davis, 1969; Musgrave y Mattson, 1968).

El método solvotermal se utilizó satisfactoriamente para obtener cristales de $[MCl_2(4,4'-bpy)]$ ($M = Fe, Co$) (Lawandy *et al.* 1999). Por esta razón, se han llevado a cabo numerosos intentos para obtener cristales *in situ* de **13–20** en condiciones solvotermales. Para ello, se han probado distintas temperaturas de reacción, concentraciones de reactivos y tiempos de enfriamiento. También se ha intentado obtener cristales por difusión lenta de disoluciones en etanol de los ligandos N,N' -dadores en disoluciones acuosas de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ o $NiBr_2 \cdot 3H_2O$. A pesar de los esfuerzos realizados, todos los intentos de obtener monocristales resultaron infructuosos.

No obstante, el método solvotermal favorece la formación de fases puras evitando la formación de mezclas de polimorfos como la encontrada para el compuesto $[CuCl_2(4,4'-bpy)]$ (Masciocchi *et al.* 1996). Así, aunque no se han podido obtener monocristales, se han preparado sólidos policristalinos muy puros con buenos rendimientos (52–86%). Además, la pureza de las muestras ha permitido la resolución estructural de **13**, **14**, **16** y **17** con los datos de difracción de rayos X de polvo. Por otro lado, se ha explorado también la síntesis solvotermal activada por microondas y se han conseguido rendimientos mayores (70–93%) en tan solo dos horas de reacción.

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojo en el rango $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ de **13–20** muestran únicamente las bandas características de los ligandos aromáticos presentes en las estructuras de los compuestos. Se pueden observar claramente las bandas atribuibles a las tensiones C-H aromáticas con valores superiores a 3000 cm^{-1} , así como las bandas correspondientes a las tensiones C-N aromáticas ($1570\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$) y C-C aromáticas ($1610\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$).

Los espectros infrarrojo de $[\text{NiCl}_2(\text{N}-\text{N})]$, $[\text{NiBr}_2(\text{N}-\text{N})]$ y del ligando *N*-dador son similares en el intervalo de frecuencias anteriormente mencionado. Para ilustrar este hecho en la figura 4.D.2 se muestran a modo de ejemplo los espectros infrarrojo de **14**, **18** y del ligando 4,4'-bipiridina. Por lo tanto, los espectros IR en el intervalo $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ no aportan información relevante más allá de que los compuestos contienen los ligandos diamino.

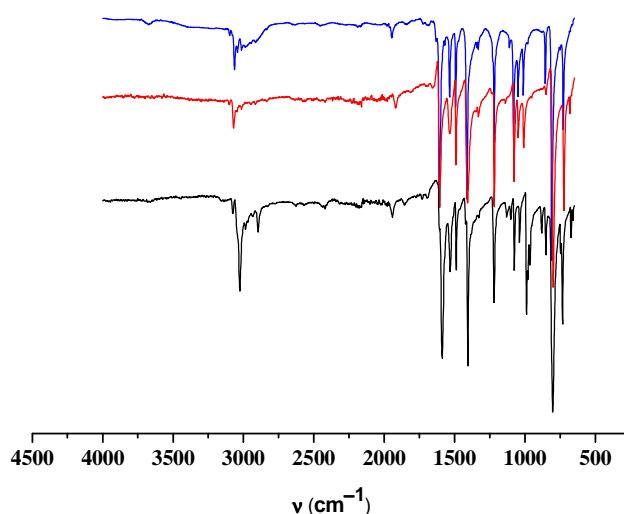


Figura 4.D.2. Espectros infrarrojo de **14** (azul), **18** (rojo) y 4,4'-bpy (negro).

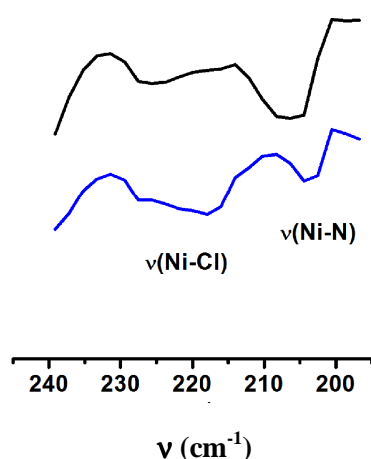


Figura 4.D.3. Espectro infrarrojo a baja frecuencia de **14** (negro) y **15** (azul).

Se han medido los espectros infrarrojo también a frecuencias menores, donde se espera la aparición de las tensiones Ni-N y Ni-halógeno (Nakamoto, 2009; Ferraro y Davis, 1969). La figura 4.D.3 muestra la región del espectro IR a baja frecuencia de **14** y **15**. La zona en la que aparecen las bandas $\nu(\text{Ni-Cl})$ y $\nu(\text{Ni-N})$ es similar a la

encontrada en la literatura para $[NiCl_2(4,4'-bpy)]$ lo que refuerza la hipótesis de que las estructuras sean equivalentes (Ferraro y Davis, 1969).

3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de **13–20**, llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, muestra que todos los compuestos son estables hasta al menos 345 °C y que el producto de descomposición final es níquel metálico (tabla 4.D.1 y figura 4.D.4).

Tabla 4.D.1. Pérdidas de peso observadas y especies intermedias encontradas en los termogramas de **13–20**.

	T (°C)	Producto formado	Pérdida de peso teórica (%)	Pérdida de peso experimental (%)
13	380	$NiCl_2$	38.2	39.3
	460	Ni	64.2	64.0
14	440	Ni	79.5	78.0
15	450	$NiCl$	69.8	71.3
	595	Ni	81.3	80.5
16	455	$NiCl$	69.8	71.6
	600	Ni	81.3	80.7
17	345	$[NiCl_2(bpe)_{0.5}]$	29.3	29.0
	440	$NiCl$	70.0	72.0
	585	Ni	81.3	81.2
18	490	Ni	84.3	79.7
19	460	Ni	84.4	81.9
20	485	Ni	84.4	79.5

Los compuestos **14**, **18**, **19** y **20** son térmicamente estables hasta 440, 490, 460 y 485 °C, respectivamente, y sus termogramas presentan básicamente una pérdida de masa continua (figura 4.D.4 y tabla 4.D.1).

Por otro lado, los termogramas de **13**, **15** y **16** muestran un proceso de descomposición en dos etapas. El calentamiento de **13** da lugar a $NiCl_2$ a 380 °C y a níquel metálico a 460 °C. En las curvas termogravimétricas de **15** y **16** se observa en primer lugar la formación de $NiCl$ a 450 y 455 °C, respectivamente. El calentamiento de este intermedio da lugar a níquel metálico a 595 °C cuando se parte de **15** y a 600 °C cuando se parte de **16** (figura 4.D.4 y tabla 4.D.1).

El derivado **17** muestra un termograma distinto a los demás, ya que en él se pueden observar 3 pérdidas. En una primera etapa se forma $[NiCl_2(bpe)_{0.5}]$ a 345 °C. El

calentamiento de esta especie da lugar a NiCl y níquel metálico a 440 y 585 °C, respectivamente (figura 4.D.4 y tabla 4.D.1).

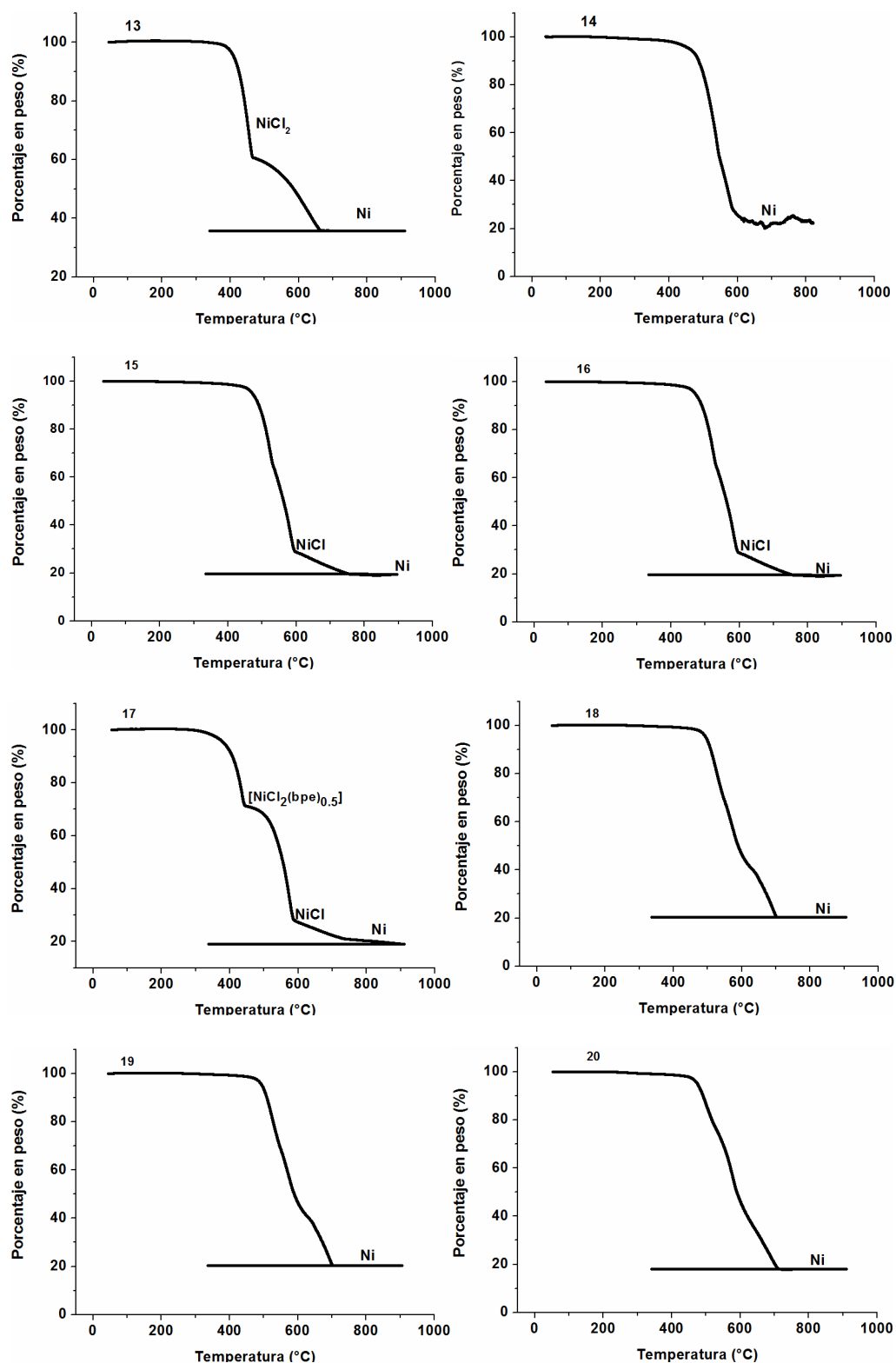


Figura 4.D.4. Termogramas de 13–20.

4. Estudio estructural por difracción de rayos X de polvo

Como se ha comentado anteriormente, no ha sido posible obtener monocristales aptos para difracción de rayos X de **13–20** debido a su insolubilidad, que hace que precipiten rápidamente en el medio de reacción una vez que se forman. Sin embargo, se ha podido resolver la estructura cristalina de **13**, **14**, **16**, y **17** utilizando los datos obtenidos por difracción de rayos X de polvo usando métodos *ab initio* en algunos casos. Además, el difractograma de polvo obtenido del compuesto **18** coincide con el descrito en la literatura para el compuesto [NiBr₂(4,4'-bpy)] (Mascciochi *et al.* 1996), lo que permite su caracterización inequívoca.

Los difractogramas con los refinamientos Rietveld de **13**, **14**, **16** y **17** se muestran en las figuras 4.D.5–4.D.8. En la tabla 4.D.2 se muestra el sistema cristalino, el grupo espacial y los parámetros de red de las estructuras de **13**, **14**, **16**, **17** y **18**. En el anexo C se muestran datos cristalográficos y de refinamiento adicionales.

Tabla 4.D.2. Resumen de los datos cristalográficos de **13**, **14**, **16**, **17** y **18**.

	13	14	16	17	18
Fórmula empírica	C ₄ H ₄ Cl ₂ N ₂ Ni	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ Ni	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ Ni	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ Ni	C ₁₀ H ₈ Br ₂ N ₂ Ni
Peso fórmula	209.680	285.783	311.821	313.836	374.685
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Cmmm</i>	<i>Pban</i>	<i>Pnnm</i>	<i>P2₁/a</i>	<i>Cmmm</i>
<i>a</i> (Å)	12.04909(15)	11.94192(9)	11.78396(18)	11.71243(17)	12.40928(9)
<i>b</i> (Å)	7.00406(9)	11.31702(7)	13.56871(17)	13.58998(15)	11.33290(6)
<i>c</i> (Å)	3.51307(5)	3.58496(2)	3.61331(5)	3.67828(9)	3.73954(3)
<i>β</i> (°)				97.629(4)	

En el refinamiento correspondiente a **14** se utilizaron las coordenadas atómicas de un compuesto isomorfo como datos de partida (Feryerherm *et al.* 2002) mientras que las estructuras de **13**, **16** y **17** se determinaron *ab initio* usando el programa FOX (Favre-Nicolin y Cerni, 2002). Los modelos empleados para simular los ligandos orgánicos como cuerpos rígidos se obtuvieron de la base de datos CSD (Allen, 2002). La entrada SARTEK01 (Pickardt y Staub, 1997) de la base de datos fue utilizada para tomar el modelo del ligando pirazina presente en **13**. El modelo para el ligando *trans*-

1,2-bis(4-piridil)eteno presente en **16** fue obtenido de la entrada WEHVIP (*Li et al. 2006*) y el ligando 1,2-bis(4-piridil)etano de **17** fue modelizado en el programa FOX según las coordenadas obtenidas de la referencia YIDQOS (*Zhang y Yu, 2007*).

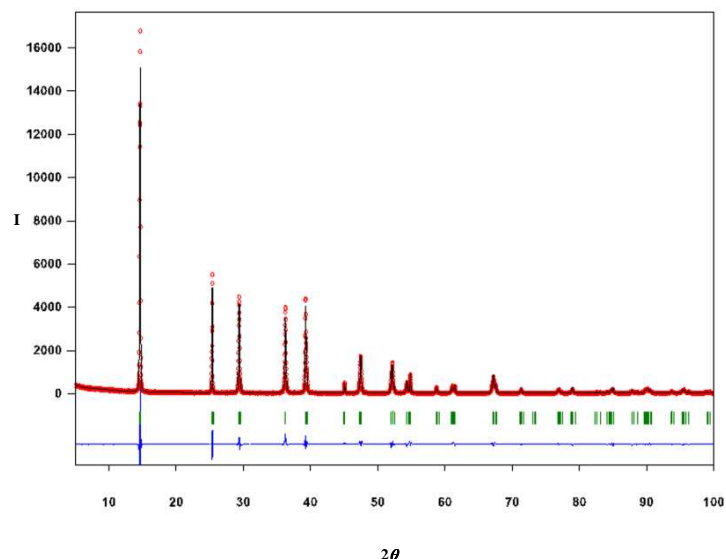


Figura 4.D.5. Refinamiento Rietveld de **13**. En negro aparece el difractograma experimental y en rojo el calculado a partir del modelo propuesto.

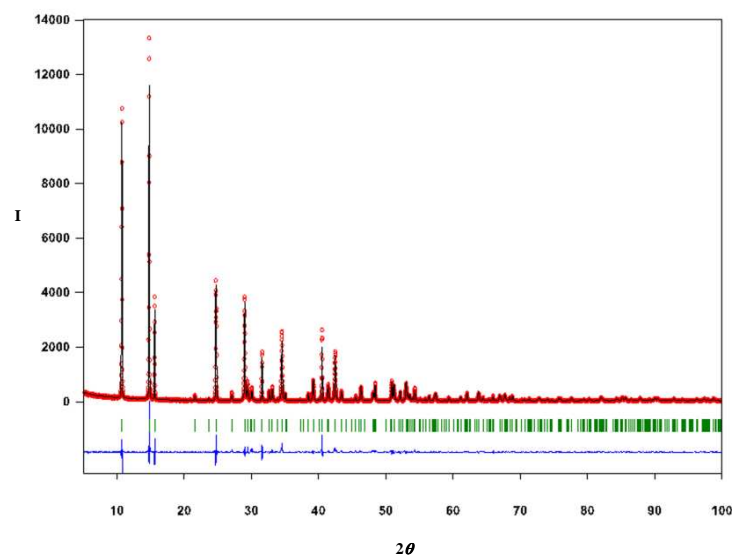


Figura 4.D.6. Refinamiento Rietveld de **14**. En negro aparece el difractograma experimental y en rojo el calculado a partir del modelo propuesto.

Los modelos estructurales de **13**, **14**, **16**, y **17** obtenidos con el programa FOX se refinaron utilizando el método Rietveld (*Rietveld, 1969 y 1967*) y utilizando el software de Fullprof (*Rodríguez-Carvajal, 1993*). Los átomos de hidrógeno no se han considerado en los refinamientos. El factor térmico B fue refinado para todos los compuestos y, como se ha encontrado ensanchamiento anisotrópico en las señales de los

difractogramas, se tuvieron que refinar también los perfiles de los picos. Para obtener buenos resultados los refinamientos se tuvieron que llevar a cabo aplicando restricciones en las distancias y ángulos presentes en los ligandos orgánicos excepto para **13**.

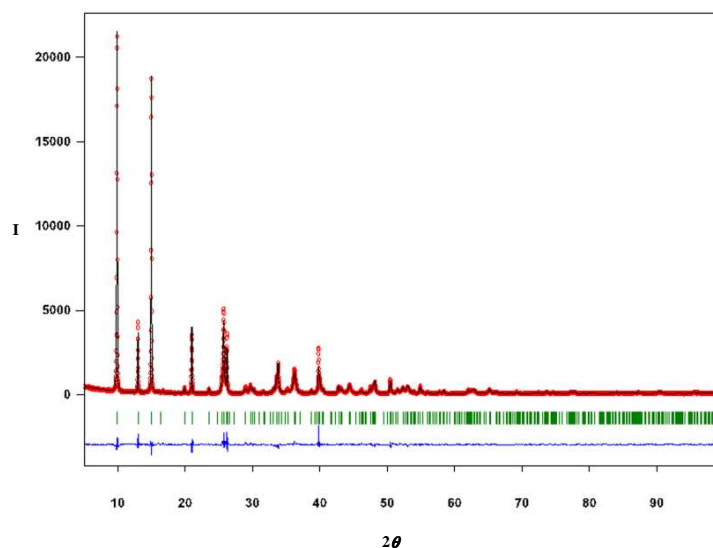


Figura 4.D.7. Refinamiento Rietveld de **16**. En negro aparece el difractograma experimental y en rojo el calculado a partir del modelo propuesto.

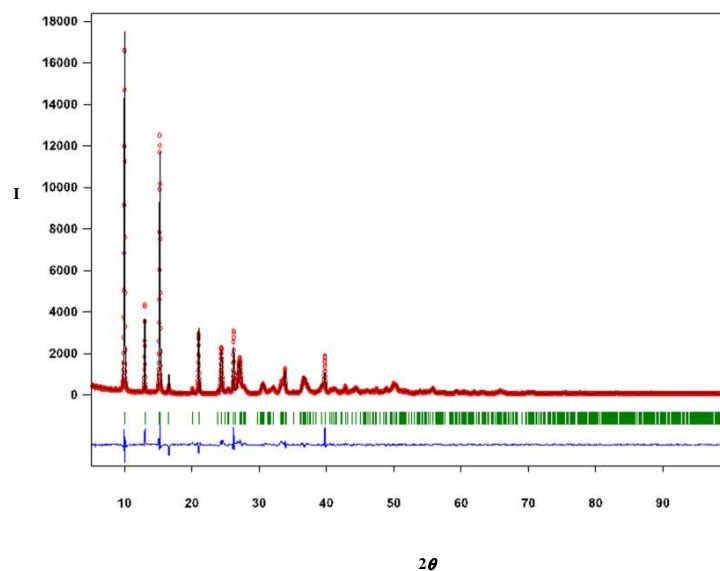


Figura 4.D.8. Refinamiento Rietveld de **17**. En negro aparece el difractograma experimental y en rojo el calculado a partir del modelo propuesto.

Como ya se ha comentado anteriormente, el difractograma de **18** resultó ser idéntico al del compuesto $[NiBr_2(4,4'\text{-bpy})]$, descrito en la literatura (*Mascchiochi et al. 1996*). El ajuste (figura 4.D.9) se hizo por el método de Le Bail (*Le Bail et al. 1988*).

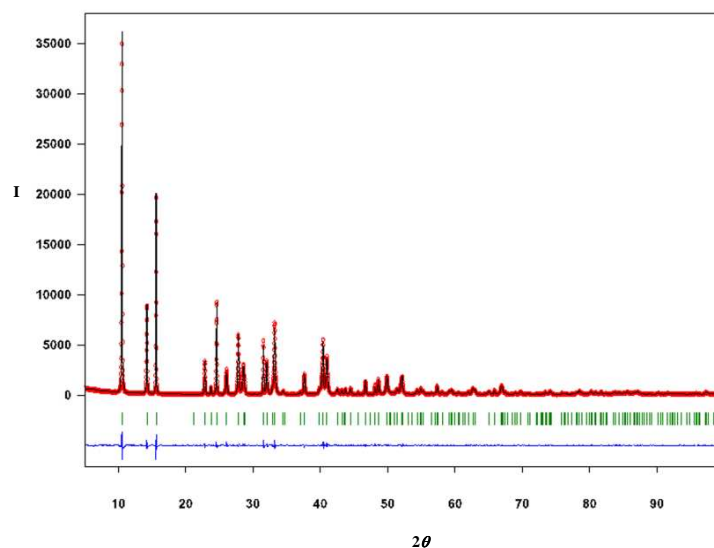


Figura 4.D.9. Refinamiento Le Bail de **18**. En negro aparece el difractograma experimental y en rojo el calculado a de la estructura cristalina de [NiBr₂(4,4'-bpy)] (Mascciochi *et al.* 1996).

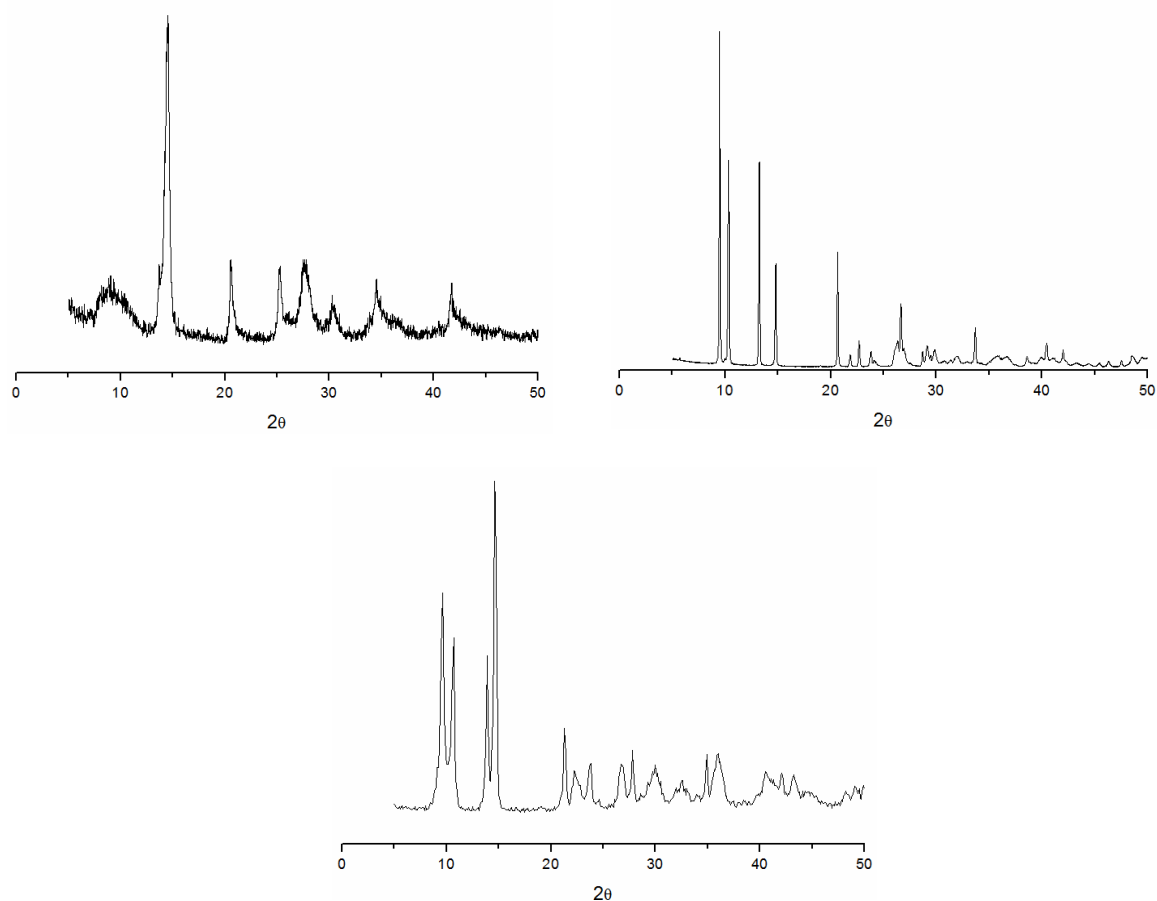


Figura 4.D.10. Difractograma de rayos X de polvo obtenido para **15** (arriba izquierda), **19** (arriba derecha) y **20** (abajo).

Los difractogramas de **15**, **19** y **20** (figura 4.D.10) son parecidos a los de los compuestos **14**, **16** y **17**. Sin embargo, de los datos de difracción de rayos X de polvo no se ha podido obtener ni siquiera los parámetros de red de las celdillas. Esto se debe a la aparición de picos anchos en los difractogramas. Para estudiar con más profundidad este fenómeno, se ha realizado un estudio de **15** por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

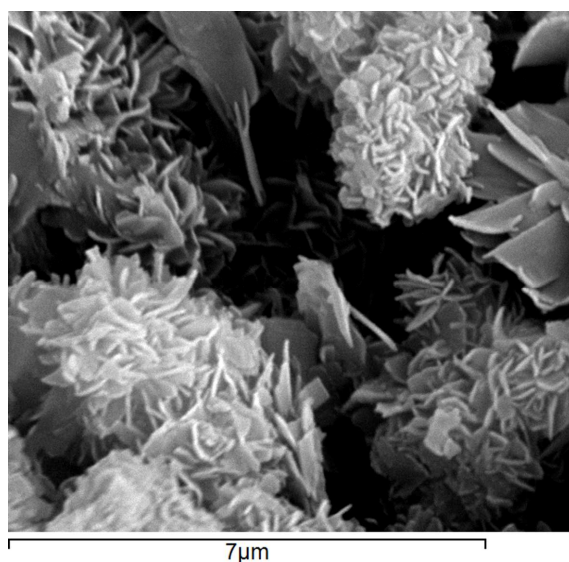


Figura 4.D.11. Imagen de SEM de **15**.

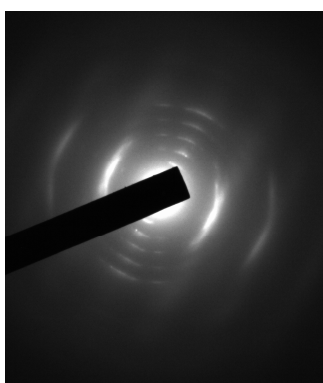


Figura 4.D.12. Difracción de electrones de área seleccionada de **15**.

En la figura 4.D.11 se presenta una imagen de SEM de **15**. En ella se observan aglomeraciones de distintos tamaños, todas ellas formadas por láminas intercrecidas que están orientadas al azar. La morfología observada es muy similar a la de la rosa del desierto, un mineral con estructural laminar y cuya composición es $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La homogeneidad de la muestra se ha comprobado utilizando un análisis XEDS (espectroscopia de dispersión de energía de rayos X). La figura 4.D.12 muestra un diagrama SAED (difracción de electrones de área seleccionada) de **15**. En él se ven

anillos discontinuos, lo que indica la existencia de cierto orden en la dirección de la discontinuidad y desorden en el resto. Esta situación se debe a un apilamiento desordenado de las láminas, que es responsable del ensanchamiento de los picos en el difractograma.

Descripción de las estructuras

Los centros metálicos de Ni(II) presentan una coordinación octaédrica formada por cuatro ligandos halogenuro y dos átomos de nitrógeno de dos ligandos *N,N'*-dadores. Las distancias Ni-N de **13**, **14**, **16**, **17** y **18** se encuentran en el intervalo 2.094–2.159 Å, mientras que las distancias Ni-Cl de **13**, **14**, **16** y **17** son de 2.429 (compuesto **13**)–2.502 Å (compuesto **17**) y las distancias Ni-Br de **18** son 2.595 Å.

Los ligandos *N,N'*-dadores se encuentran en disposición *trans* y conectan centros metálicos a lo largo de la dirección *b* mientras que los ligandos halogenuro actúan como puente entre dos átomos de níquel a lo largo de *c*. De esta manera, se forma una lámina en la que, cuanto más largo es el ligando *N,N'*-dador, más larga es la distancia entre átomos de níquel en la dirección *b* (figura 4.D.13). Se observa también un aumento en la distancia entre átomos de níquel a través de la dirección *c* ya que al usar ligandos *N,N'*-dadores más grandes crece el impedimento estérico. Es decir, no solo aumenta la distancia entre los metales conectados por los ligandos *N,N'*-dadores, sino que también crece la separación entre centros metálicos conectados por ligandos halogenuro. Además, el ángulo Ni-Cl-Ni también es mayor en los compuestos con ligandos *N,N'*-dadores más largos (tabla 4.D.3).

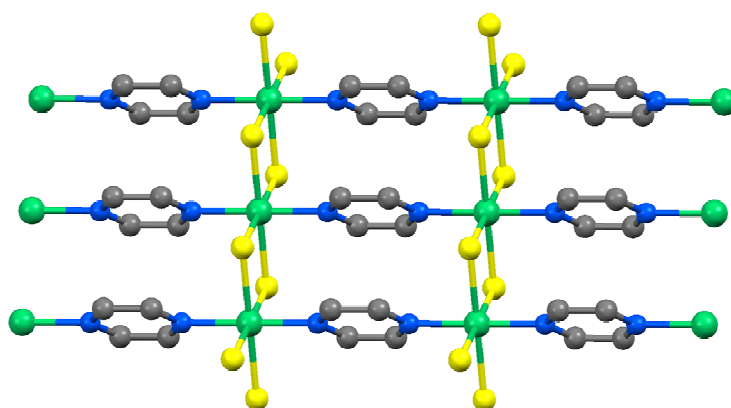


Figura 4.D.13. Vista de una lámina paralela al plano *bc* de **13**.

Tabla 4.D.3. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados de **13**, **14**, **16–18**.

	d(Ni···Ni) más corta (Å)			Ángulo Ni-X-Ni (°)
	Dirección <i>b</i>	Dirección <i>c</i>	Entre láminas	
13	7.004	3.513	6.968	92.64
14	11.317	3.585	8.226	93.95
16	13.569	3.613	9.166	94.13
17	13.590	3.678	8.970	95.18
			9.396	
18	11.330	3.734	8.397	92.02

El cambio de ligando N,N' -dador en las distintas estructuras de los compuestos con fórmula $[NiCl_2(N-N)]$ afecta principalmente al parámetro b debido a que estos ligandos conectan los centros metálicos en la dirección $[010]$ (tabla 4.D.2). Por esta razón, los cloruros **13**, **14**, **16** y **17** presentan valores crecientes de dicho parámetro, que además muestra una relación lineal con la distancia entre los átomos de nitrógeno del ligando N,N' -dador: $b(\text{Å}) = 4.25888 + 0,99365 \times d(N \cdots N)_{\text{ligando}}$ ($R^2 = 0.99996$). Por otro lado, el parámetro c aumenta ligeramente con la longitud del ligando N,N' -dador mientras que a disminuye. Los compuestos **14** y **18**, que comparten el mismo ligando diamino, muestran valores similares de b mientras que a y c aumentan significativamente al sustituir los ligandos cloruro de **14** por bromuro para formar **18**, como consecuencia del mayor radio atómico de los ligandos bromuro.

Las láminas que forman **13**, **14**, **16**, y **18** se encuentran empaquetadas en la dirección $[100]$ y cuanto más largo es el ligando $N-N$, más larga es también la distancia entre átomos de níquel de láminas contiguas (tabla 4.D.3). Este empaquetamiento se puede visualizar en la figura 4.D.14 en la que se muestran dos láminas de **16**.

La disposición en estado sólido de las láminas que forman el compuesto monoclínico **17** es ligeramente diferente a la encontrada en el resto de los compuestos. En este caso existen dos distancias distintas para los átomos de níquel más próximos entre láminas vecinas. En **13**, **14**, **16**, y **18** cada átomo metálico tiene ocho átomos de níquel a la misma distancia en las dos láminas contiguas. La estructura de **17** sin embargo, presenta cuatro distancias interlaminares de 8.970 Å y otras cuatro de 9.396 Å (figura 4.D.15 y tabla 4.D.3).

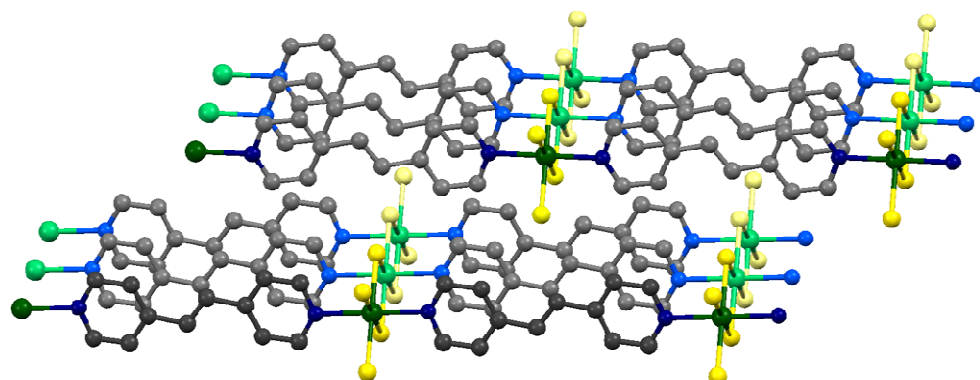


Figura 4.D.14. Vista de dos láminas paralelas de **16**.

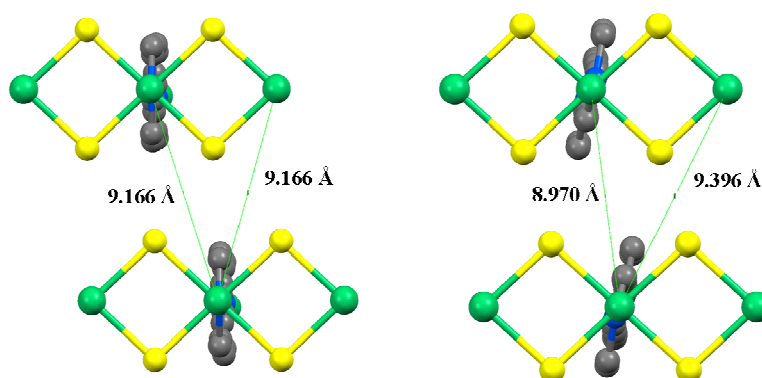


Figura 4.D.15. Vista a lo largo del eje *b* de **16** (izquierda) y **17** (derecha).

Las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ y $[\text{NiBr}_2(4,4'\text{-bpy})]$, obtenidos como polvos microcristalinos por reacción a temperatura ambiente, fueron resueltas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo (*Masciocchi et al. 1996*). Como ya se ha mencionado, el difractograma obtenido para **18** y el publicado previamente para $[\text{NiBr}_2(4,4'\text{-bpy})]$ son idénticos (figura 4.D.9), por lo que se concluye que, en este caso, se obtiene el mismo producto tanto por síntesis solvotermal como por reacción a temperatura ambiente. Sin embargo, el compuesto **14** se ha obtenido por métodos solvotermales y presenta un patrón de difracción ligeramente diferente al publicado previamente para $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$. Por esto, se ha resuelto la estructura cristalina de **14** mediante los datos obtenidos por difracción de rayos X de polvo. La diferencia en los difractogramas se debe a una disposición diferente de los dos anillos aromáticos del ligando 4,4'-bipiridina, que en esta nueva fase no se encuentran en el mismo plano (figura 4.D.16). Esta disposición, en la que los anillos aromáticos no se encuentran en el mismo plano, ya se había encontrado previamente en el compuesto deuterado $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy-}d_8)]$ (*Feyerherm et al. 2002*). De hecho, la existencia de

conformeros con anillos coplanares o no coplanares es relativamente frecuente en complejos de tipo $[\text{MX}_2(4,4'\text{-bpy})]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (*Chen et al. 2007 y 2006b; Niu et al. 2005; Zhu et al. 2004; Hu et al. 2003; Biradha y Fujita, 2001; Masciocchi et al. 1996*) pero ambas conformaciones se conocen en pocos complejos: $[\text{CdX}_2(4,4'\text{-bpy})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (*Chen et al. 2007 y 2006; Niu et al. 2005; Zhu et al. 2004; Hu et al. 2003; Biradha y Fujita, 2001*) o $[\text{CuCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ (*Masciocchi et al. 1996*). Por otro lado, es importante destacar que la fase monoclinica β - $[\text{CuCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ se forma a partir de la fase ortorrómbica α - $[\text{CuCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ con el paso del tiempo o aplicando presión debido a que β es más densa que α (1.911 y 1.908 g/cm^3 , respectivamente). En el caso de **14**, la fase β también es ligeramente más densa (1.959 g/cm^3) que la fase α (1.953 g/cm^3) cuya estructura se publicó previamente (*Masciocchi et al. 1996*). Todo esto hace pensar que la fase β puede ser la fase termodinámicamente más estable ya que se obtiene en condiciones solvotermales mientras que la fase α se obtiene a temperatura ambiente. Cabe destacar además que la estructura de la fase α fue propuesta inicialmente para el compuesto $[\text{NiX}_2(4,4'\text{-bpy})]$ obtenido por síntesis solvothermal (*Lawandy et al. 1999*), pero que los mismos autores asumieron posteriormente que la estructura del compuesto era β - $[\text{NiX}_2(4,4'\text{-bpy})]$, basándose en estudios de difracción de neutrones (*Feyerherm et al. 2002*).

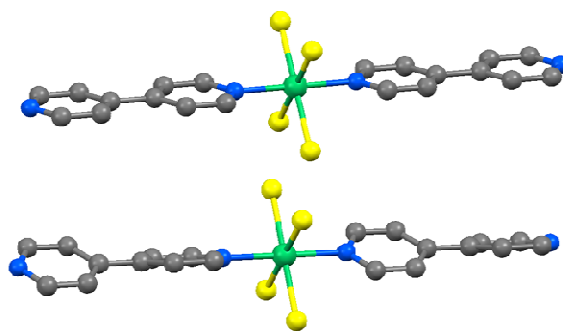


Figura 4.D.16. Entorno de coordinación de los átomos de níquel en α - $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ (arriba) y β - $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ (**14**).

5. Magnetismo

Se han llevado a cabo medidas de magnetización frente a campo magnético de los derivados cloruro **13–17** para confirmar la posible existencia de ferromagnetismo, tal como había sido observado en el compuesto $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ (*Feyerherm et al. 2002; Lawandy et al. 1999*). Estas medidas, realizadas de -50 KOe a 50 KOe , se muestran en las figuras 4.D.17 y 4.D.18 y en ellas se puede observar una no

reversibilidad, especialmente apreciable para **13** y **14**. Sin embargo, no existe magnetización remanente y el campo coercitivo es cero, lo que descarta la existencia de histéresis magnética, incluso a campos magnéticos muy bajos. La no reversibilidad encontrada a campos intermedios en las medidas de magnetización frente a campo magnético indica una complejidad magnética adicional en estos compuestos.

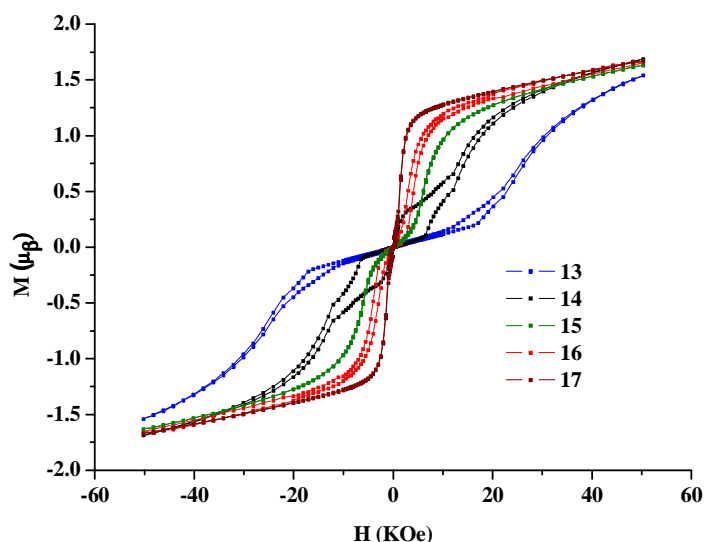


Figura 4.D.17. Variación de la magnetización frente al campo magnético (medido desde -50 KOe hasta 50 KOe) a 2 K de **13–17**.

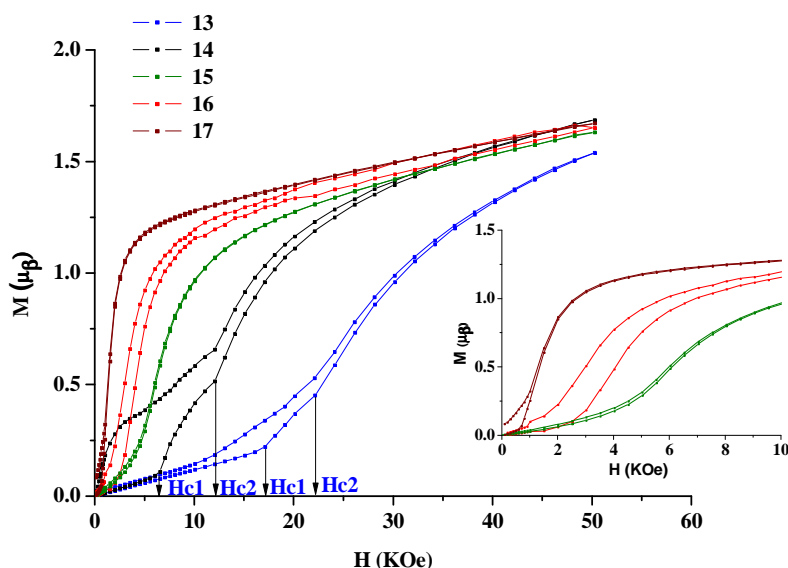


Figura 4.D.18. Variación de la magnetización frente al campo magnético (medido de 0 hasta 50 KOe) a 2 K de **13–17**. Inserto: Ampliación de la región de campos bajos de **15–17**.

Las gráficas de $M(H)$ de **13–17** son básicamente lineales a campos magnéticos bajos, aunque este rango es especialmente grande en **13**, llegando hasta valores de 17 kOe. Esta linealidad es compatible con la presencia de interacciones antiferromagnéticas. La existencia de este antiferromagnetismo se corrobora con los datos obtenidos en las medidas de susceptibilidad frente a temperatura, en las que se observa un máximo para todos los compuestos (figura 4.D.19).

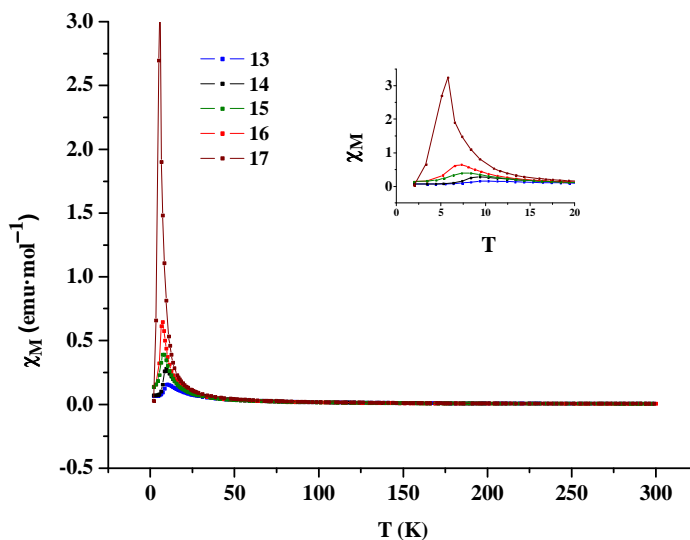


Figura 4.D.19. Variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, medida a 0.01 T, de **13–17**. Inserto: Ampliación de la región de bajas temperaturas.

La forma global de la curva $M(H)$ es típica de compuestos metamagnéticos. En las curvas de **13** y **14** se observa la existencia de dos campos críticos (H_c), a 17 y 22 KOe para **13** y a 6.5 y 12 KOe para **14**. Esto se indica más claramente en la figura 4.D.18. Un comportamiento magnético similar fue encontrado previamente en la curva de magnetización del compuesto $[\text{NiCl}_2(4,4'\text{-bpy})]$ (Lawandy *et al.* 1999).

Se han llevado a cabo medidas de la magnetización frente a la temperatura a campos muy bajos (0.01 T) para observar más claramente la variación de la intensidad de los fenómenos cooperativos con la temperatura. La representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura a campos magnéticos muy bajos (0.01 T, figura 4.D.19) muestra un máximo para todos los compuestos, lo que indica la presencia predominante de interacciones antiferromagnéticas a muy bajas temperaturas. Este máximo se observa a 10.2, 9.3, 7.9, 7.3 y 5.6 K para los compuestos **13–17**,

Las representaciones del momento magnético frente a la temperatura a 0.01 T (figura 4.D.20), muestran unos valores de los momentos magnéticos a temperatura ambiente que van desde 4.17 a 3.64 μ_B . Los valores de momento magnético a temperatura ambiente medidos a campos magnéticos mayores (0.5, 1 y 5 T) son ligeramente menores y se encuentran entre 3.51 y 3.15 μ_B (tabla 4.D.4). Estos valores mayores a los que corresponderían únicamente por espín, indican la existencia de acoplamiento espín-orbita en estos complejos. La variación de los momentos magnéticos (tabla 4.D.4) con el campo magnético aplicado indica la existencia de fenómenos cooperativos complejos de no mucha intensidad.

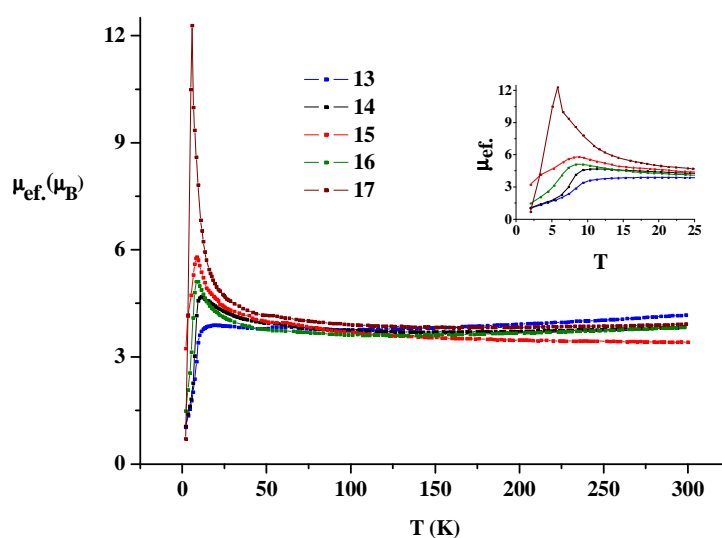


Figura 4.D.20. Variación del momento magnético frente a la temperatura, medida a 0.01 T, de **13–17**.

Inserto: Ampliación de la región de bajas temperaturas.

Tabla 4.D.4. Momento magnético a temperatura ambiente, medido a distintos campos magnéticos, de **13–17**.

	0.01 T	0.5T	1T	5T
13	4.17	3.51	3.40	3.39
14	3.84	3.45	3.39	3.31
15	3.82	3.34	3.15	3.28
16	3.64	3.37	3.41	3.39
17	3.92	3.47	3.32	3.40

La magnitud del momento magnético decrece lentamente al bajar la temperatura desde temperatura ambiente hasta 100–150 K lo que indica la presencia de interacciones

antiferromagnéticas. A partir de esta temperatura, un enfriamiento provoca una subida en el valor del momento magnético hasta que se alcanza un máximo a muy bajas temperaturas, seguido de un rápido decrecimiento (figura 4.D.20). Esta variación indica que desde 100–150 K y hasta que se alcanza el máximo se producen interacciones ferromagnéticas predominantes. Sin embargo, a temperaturas inferiores vuelven a predominar las interacciones antiferromagnéticas.

En resumen, las medidas magnéticas de **13–17** demuestran la presencia simultánea de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas en todos los compuestos. Esto está de acuerdo con lo descrito previamente para el complejo $[NiCl_2(4,4'\text{-bpy})]$ (Lawandy *et al.* 1999) donde se observó que el estado fundamental antiferromagnético a campos bajos cambia a paramagnético o ferromagnético a campos aplicados más fuertes. La explicación más plausible puede ser que el primer campo crítico separa un estado fundamental antiferromagnético de uno paramagnético, ya que incluso a campos magnéticos altos, la magnetización no alcanza valores de saturación (figura 4.D.18).

La resolución de la estructura magnética de $[NiCl_2(4,4'\text{-bpy-}d_8)]$ demostró que los átomos de níquel están acoplados ferromagnéticamente a lo largo de las cadenas $[MCl_2]$, mientras que cada una de estas cadenas se acopla antiferromagnéticamente con la cadena $[MCl_2]$ más cercana, que pertenece a otra lámina (Feyerherm *et al.* 2002).

El comportamiento magnético del compuesto análogo con ligandos bromuro $[NiBr_2(4,4'\text{-bpy})]$ (**18**) puede explicarse considerando que la estructura magnética es la misma que la encontrada para el complejo $[NiCl_2(4,4'\text{-bpy})]$. En este caso, la interacción a través de las cadenas $[NiBr_2]$ de **18** es menos intensa que en **14** a pesar de que el ángulo X-Ni-X es similar (92.02° en lugar de 93.95°). Esto se debe a que la distancia Ni-X es 0.149 \AA más grande en el derivado con bromuro. En la figura 4.D.21 se muestra la variación del momento magnético con la temperatura medida a 0.5 T de ambos derivados. Aunque en ambas curvas se observa un máximo, la diferencia en la pendiente es muy significativa. Las representaciones del momento magnético frente a la temperatura del resto de derivados de bromo (figura 4.D.22), $[NiBr_2(t\text{-apy})]$ (**19**) y $[NiBr_2(t\text{-bpee})]$ (**20**), son muy similares a la obtenida en el caso del compuesto **18**, lo que refuerza la idea de que no existe interacción ferromagnética intensa a lo largo de las cadenas $[NiBr_2]$.

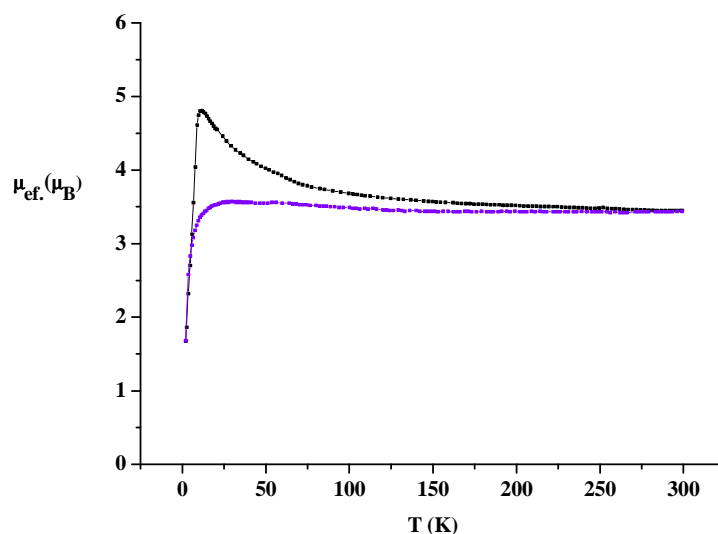


Figura 4.D.21. Variación del momento magnético frente a la temperatura, medida a 0.5 T, de **14** (negro) y **18** (violeta).

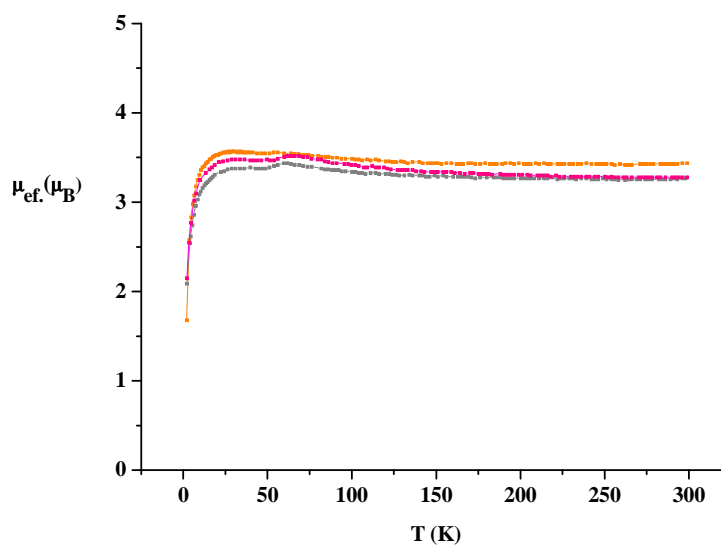


Figura 4.D.22. Variación del momento magnético frente a la temperatura, medida a 0.5 T, de **18** (naranja), **19** (gris) y **20** (rosa).

En resumen, la serie de medidas magnéticas de **13–17** muestra que las propiedades magnéticas están claramente dominadas por el tamaño del ligando N,N' -dador. Cuanto más corta es la distancia entre los átomos de nitrógeno en este ligando, es mayor el campo crítico (H_c) necesario para destruir el estado fundamental antiferromagnético. En otras palabras, cuanto más corto es este ligando, más fuerte se hace el acoplamiento antiferromagnético. Como las interacciones magnéticas a través de

ligandos tan largos como la 4,4'-bipiridina están descartadas, la interacción entre las cadenas [NiCl₂] ocurre a través del espacio (*Feyerherm et al. 2002*). Sin embargo, en **13** es posible que se establezca una interacción antiferromagnética adicional a través del ligando pirazina, que presenta un tamaño mucho menor.

Por lo tanto, la caída del antiferromagnetismo a medida que aumenta la longitud del ligando *N,N'*-dador puede explicarse en la serie **13–16** considerando que, cuanto más largo es el ligando más larga es también la distancia entre átomos de níquel de las cadenas [NiCl₂] más cercanas, que pertenecen a láminas contiguas (tabla 4.D.3). Sorprendentemente, **17** es menos antiferromagnético que **16** a pesar de que la distancia Ni···Ni interlaminar más corta es menor en **17**. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que cada átomo de níquel tiene ocho átomos de níquel vecinos en otras láminas a una distancia de 9.166 Å en **16** mientras que en **17** cada átomo de níquel tiene cuatro vecinos a 8.970 Å y otros cuatro a 9.396 Å (Tabla 4.D.3 y figura 4.D.11).

En conclusión, las propiedades magnéticas de estos compuestos se explican por la coexistencia de interacciones ferro- y antiferromagnéticas. La elección de un ligando N–N adecuado permite modular el comportamiento magnético ya que cuanto más largo es el ligando N–N, más larga es la distancia interlaminar entre cadenas [NiCl₂], más débiles son las interacciones antiferromagnéticas y más intensas las ferromagnéticas en **13–16**.

E. POLÍMEROS TRIDIMENSIONALES DEL TIPO [Ni(4-pyc)₂(OH)_x]

1. Síntesis

Con objeto de obtener polímeros tridimensionales usando ácido 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico) se llevó a cabo la preparación del compuesto molecular [Ni(4-pyc)₂(OH)₂]₄ (**21**). La síntesis de este compuesto ya se había descrito pero con bajo rendimiento (*Ma et al. 2003; Batten y Harris, 2001*). Por ello, en primer lugar se realizó la optimización del proceso de síntesis, ya que el compuesto **21** se utiliza como material de partida en la preparación de isonicotinatos de níquel(II) polímeros con menor contenido en agua (**22a**, **22b** y **23**). Para ello, se siguió una metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación para la preparación de otros compuestos de coordinación (*Delgado-Martínez et al. 2014; Delgado et al. 2012; Herrero et al. 2011 y 2010*) que emplea tres métodos de activación diferentes: a) síntesis a reflujo; b) síntesis solvotermal convencional y c) síntesis solvotermal asistida por microondas. Como reactivos se han utilizado hidróxido de níquel(II) y ácido 4-piridincarboxílico y como disolvente agua o una mezcla de thf y agua. Las mejores condiciones de reacción encontradas se muestran en la tabla 4.E.1.

Tabla 4.E.1. Condiciones de reacción empleadas para preparar **21**.

Método	Disolvente	T (°C)	Tiempo (h)	Rto. (%)
Reflujo	H ₂ O	100	3	90
Solvotermal	thf/H ₂ O	150	72	81
Solvotermal	H ₂ O	150	72	86
Solvotermal*	H ₂ O	160	72	30
Microondas	thf/H ₂ O	150	1	73
Microondas	H ₂ O	150	1	**
Microondas	H ₂ O	150	2	73

* ref. *Ma et al. 2003*; ** mezcla de **21** e hidróxido de níquel(II).

La reacción en agua a reflujo durante 3 horas proporciona **21** con un alto rendimiento (90%) mientras que la síntesis solvotermal requiere 3 días de reacción para obtener un rendimiento similar (86%). El uso de la activación por microondas permite reducir el tiempo de reacción a 2 horas aunque el rendimiento disminuye hasta el 73%. La utilización de una mezcla de thf y agua en la síntesis por microondas permite mejorar ligeramente el rendimiento obtenido en la síntesis solvotermal y reducir el

tiempo de reacción hasta una hora, pero la utilización de thf implica un proceso menos ecológico.

El calentamiento de **21** (sólido azul) a 220 °C en ausencia de disolvente en un horno convencional da lugar a la formación del compuesto verde $[Ni(4\text{-pyc})_2]$ (**22a**). Cuando el calentamiento se realiza en thf, bien en condiciones solvotermales convencionales o bien con activación por microondas, se obtiene un isómero del compuesto **22a**, $[Ni(4\text{-pyc})_2]$ (**22b**), con un rendimiento del 86% y del 56%, respectivamente (tabla 4.E.2). La utilización de thf a reflujo produce mezclas de compuestos insolubles.

Tabla 4.E.2. Condiciones de reacción empleadas para preparar **22b** y **23**.

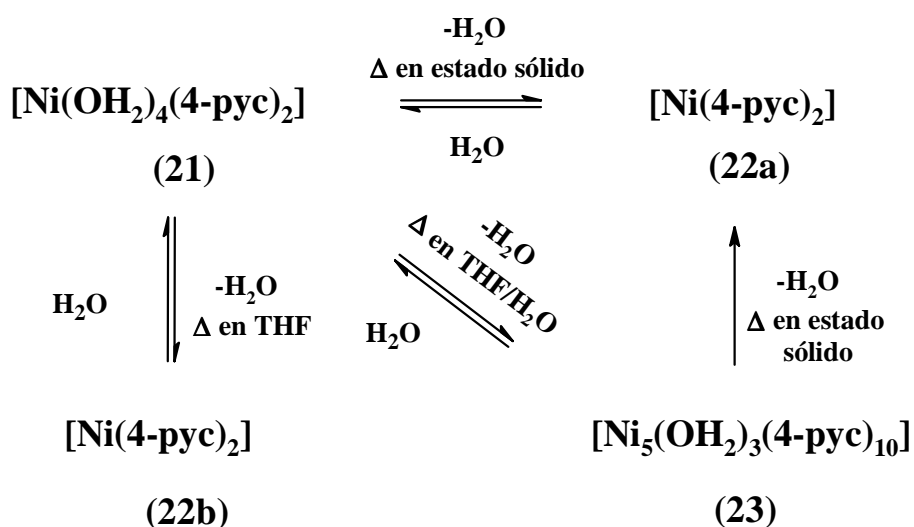
Método	Disolvente	T (°C)	Tiempo (h)	Resultado	Rto. (%)
Reflujo	thf	65	10	*	—
Solvothermal	thf	165	72	22b	86
Microondas	thf	165	8	22b	56
Microondas	thf/H ₂ O	165	0.5	*	—
Microondas	thf/H ₂ O	165	4	*	—
Microondas	thf/H ₂ O	165	6	*	—
Microondas	thf/H ₂ O	165	8	23	85

*Mezcla de compuestos insolubles.

Cuando se calienta **21** en un horno microondas pero usando una mezcla de disolventes thf/H₂O, en lugar de thf solo, se obtiene un tercer compuesto $[Ni_5(4\text{-pyc})_{10}(OH_2)_3]$ (**23**). En este caso, los tiempos de reacción menores de ocho horas no son suficientes para completar la reacción.

La serie de reacciones en las que el complejo **21** actúa como material de partida se muestran resumidas en el esquema 4.E.1.

Los compuestos **22b** y **23** presentan una estructura tridimensional porosa (véase la sección estructural) dentro de la cual contienen una cantidad variable de moléculas de disolvente, lo cual es frecuente en compuestos de coordinación tipo MOF. El calentamiento de estos compuestos en una estufa convencional permite eliminar estas moléculas del sólido sin que el armazón tridimensional se vea modificado. Esto se ha confirmado a partir de las curvas termogravimétricas, los espectros IR y los difractogramas de polvo de los compuestos así tratados.



Esquema 4.E.1. Transformaciones entre los compuestos 21, 22a, 22b y 23.

Estos polímeros de coordinación tridimensionales sin disolvente alojado en sus canales presentan una gran avidez por el agua atmosférica y por esto no se han podido obtener análisis elementales completamente satisfactorios de los complejos anhidros. La incorporación de agua tiene lugar en dos etapas. En primer lugar, ocurre una simple adsorción de moléculas de agua en los canales de los compuestos y en una segunda etapa, las moléculas de agua provocan una reorganización en el sólido para formar **21**. La adición de agua líquida a **22a**, **22b** y **23** permite obtener el compuesto de partida de manera instantánea (esquema 4.E.2).

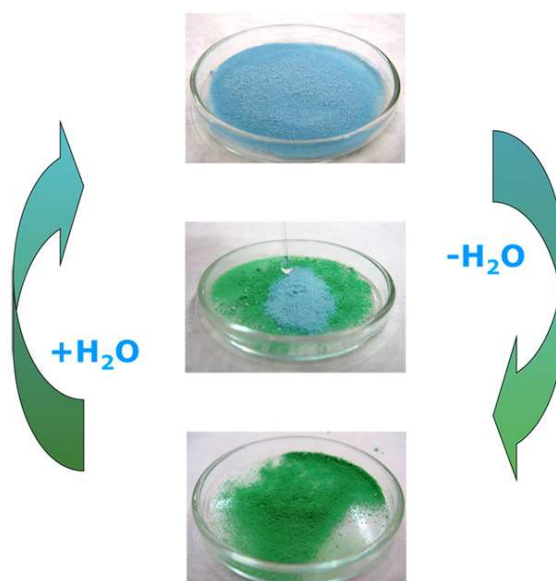


Figura 4.E.2. Secuencia de fotografías mostrando la transformación reversible entre **21** (compuesto azul) y **22a** (compuesto verde).

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de estos compuestos muestran, en la zona de tensión COO ($1650\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), las absorciones correspondientes a los modos de vibración de tensión antisimétrica y simétrica con una gran intensidad. Además, los espectros infrarrojos presentan bandas $\nu(C\text{-C})_{\text{ar}}$ y $\nu(C\text{-N})_{\text{ar}}$, aunque en algunos casos están ocultas por las bandas $\nu_a(\text{COO})$ que suelen aparecer en valores similares de frecuencia (*Barral et al. 2006*).

La figura 4.E.1 muestra los modos de coordinación encontrados para el grupo carboxilato del ligando isonicotinato en los compuestos **21**, **22a**, **22b** y **23**.

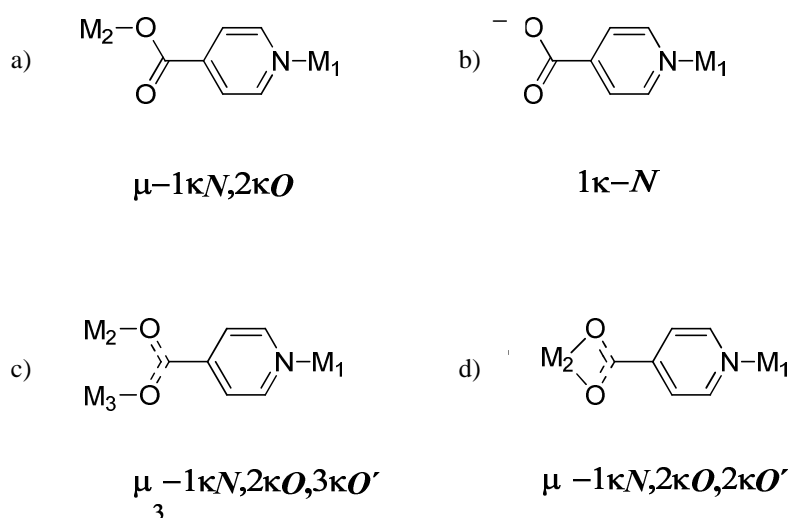


Figura 4.E.1. Modos de coordinación del ligando isonicotinato encontrados en los compuestos descritos en esta sección.

Tabla 4.E.3. Bandas encontradas en el espectro IR de los ligandos isonicotinato de **21**, **22a**, **22b**, **23** y su asignación a distintos modos de coordinación.

	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ (cm^{-1})	$\nu_a(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\Delta(\nu_a\text{-}\nu_s)$ (cm^{-1})	Modo de coordinación
21	1542	^a	1583	1384	199	Iónico
22a	1543	1590	1607	1392	215	Puente
22b	1542	^a	1587	1413	174	Quelato
23	1548	1587h	1650	1395	255	Monodentado
			1613		218	Puente

^aOcultas por las bandas $\nu_a(\text{COO})$. h: hombro.

La diferencia observada entre las tensiones COO (199 cm^{-1}) en el espectro infrarrojo de **21** (tabla 4.E.3 y figura 4.E.2), es consistente con la presencia de un grupo

carboxilato iónico (COO^-) y por lo tanto, sugiere que el ligando isonicotinato se coordina solo a través de su átomo de nitrógeno.

La diferencia $\Delta(\nu_a-\nu_s)$ observada en el espectro IR de **22a** (215 cm^{-1}) (tabla 4.E.3 y figura 4.E.3) es próxima a la observada en el de **21** (COO libre), lo que permite predecir que el ligando isonicotinato actúa como puente en este complejo ya que el carboxilato libre y el modo de coordinación puente presentan valores similares de $\Delta(\nu_a-\nu_s)$ (Nakamoto, 2009).

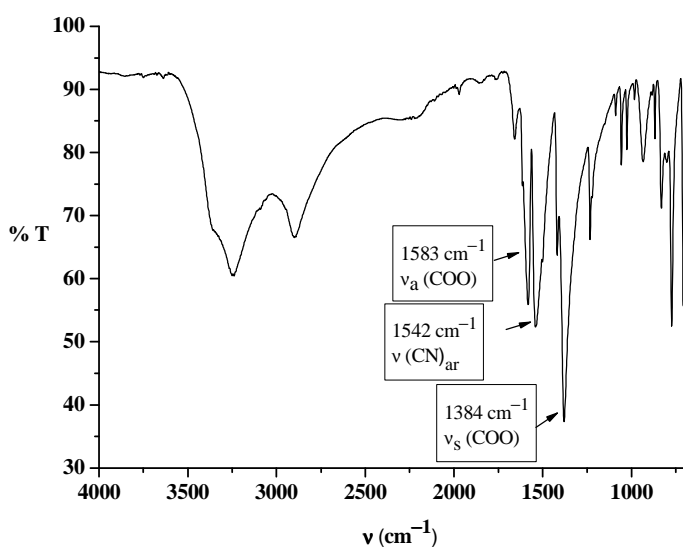


Figura 4.E.2. Espectro infrarrojo de **21**.

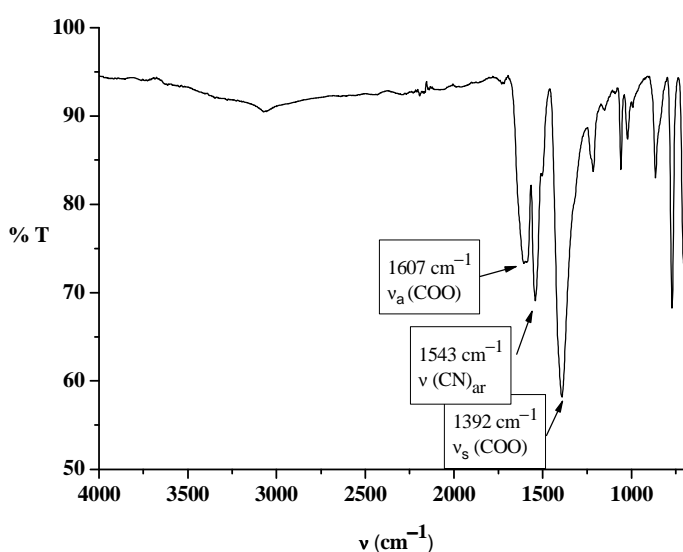


Figura 4.E.3. Espectro infrarrojo de **(22a·0.33H₂O)**.

El espectro IR de **22b** muestra una $\Delta(\nu_a-\nu_s)$ de 174 cm^{-1} (tabla 4.E.3 y figura 4.E.4), lo que es consistente con la presencia de un modo de coordinación quelato para el grupo carboxilato. Por lo tanto, estos datos sugieren que **22a** y **22b** son un ejemplo de polímeros de coordinación isómeros (Makal *et al.* 2011).

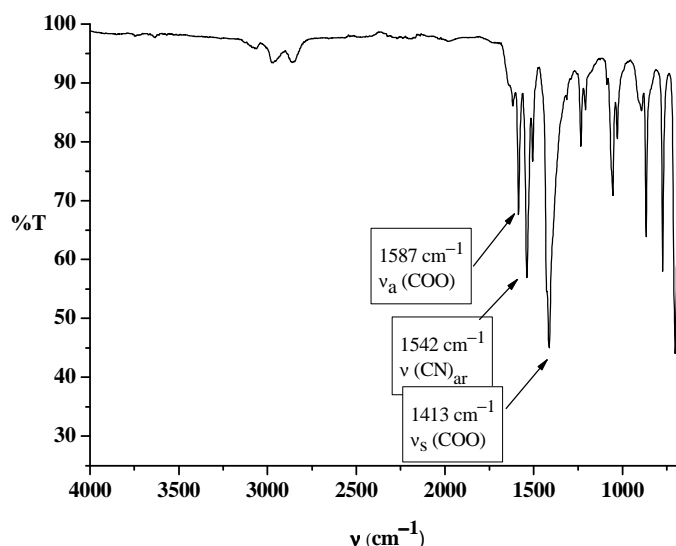


Figura 4.E.4. Espectro infrarrojo de **22b**·0.9 H₂O·0.9 thf.

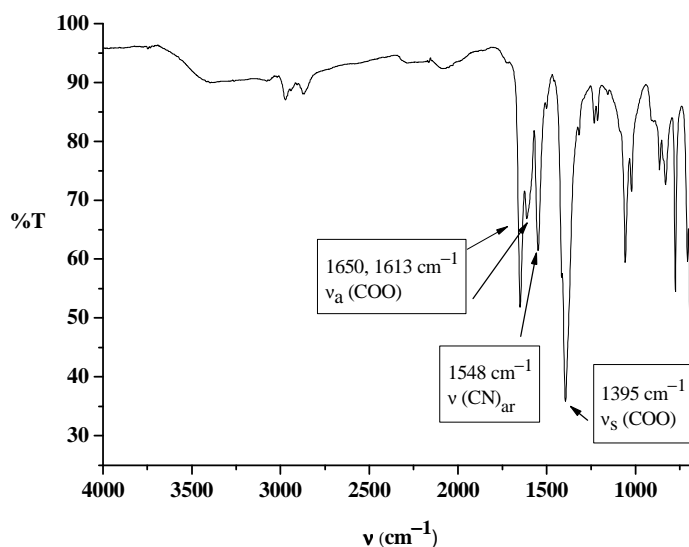


Figura 4.E.5. Espectro infrarrojo de **23**·5H₂O·4thf.

El espectro IR de **23** muestra dos bandas $\nu_a(\text{COO})$, una a 1613 cm^{-1} y la otra a 1650 cm^{-1} (tabla 4.E.3 y figura 4.E.5). Esta última es más intensa debido probablemente a la suma de la banda correspondiente al modo de torsión del agua. Estos datos sugieren

la presencia de al menos dos modos de coordinación distintos para el ligando isonicotinato, con diferencias $\Delta(\nu_a-\nu_s)$ de 255 y 218 cm^{-1} . El primer valor se asigna a la presencia de carboxilatos con modo de coordinación monodentado mientras que el segundo está muy próximo al encontrado en el espectro de **22a**, que presentaba un modo de coordinación puente para el grupo carboxilato. A partir de los datos de espectroscopia infrarroja no se puede descartar la presencia de isonicotinatos iónicos, por lo que para confirmar la asignación es conveniente recurrir a la resolución estructural por difracción de rayos X de monocristal.

3. Análisis termogravimétrico

Las curvas obtenidas en los estudios termogravimétricos de **21**, **22a**, **22b** y **23** se muestran en la figura 4.E.6. Los datos extraídos de dichas curvas se presentan en la tabla 4.E.4.

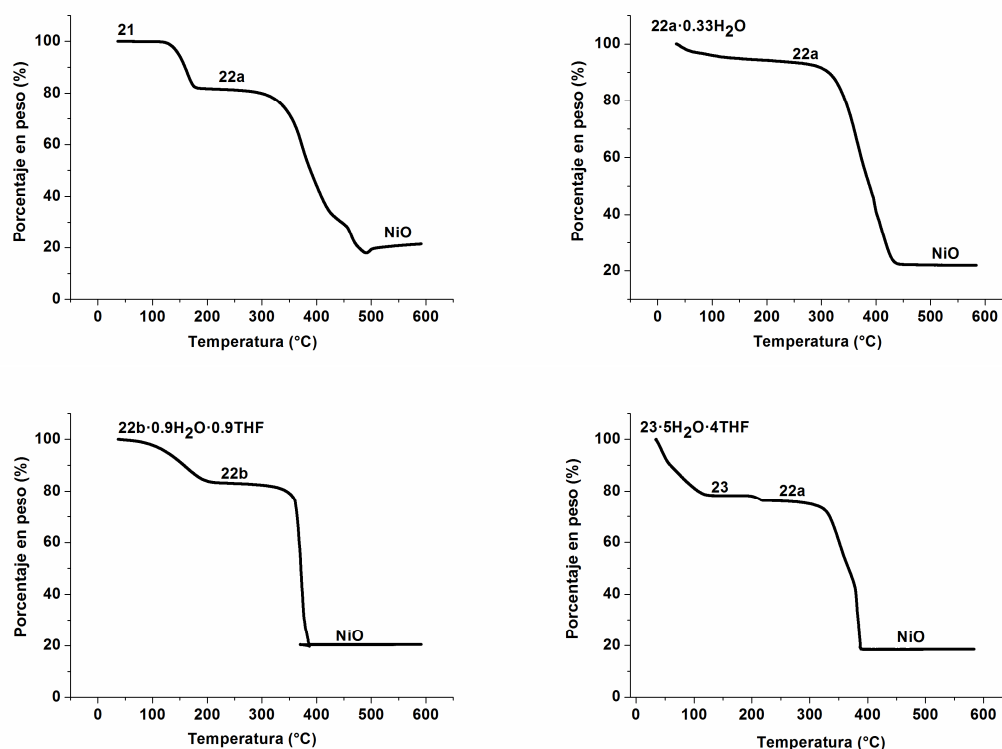


Figura 4.E.6. Curvas termogravimétricas de **21**, **22a**·0.33H₂O, **22b**·0.9thf·0.9H₂O y **23**·5H₂O·4thf.

El compuesto **21** permanece inalterado hasta 120 °C, como muestra su curva termogravimétrica. A temperaturas superiores y hasta 175 °C, se observa una pérdida de peso del 18.5% correspondiente a cuatro moléculas de agua (19.2%, valor teórico). El aumento de temperatura no provoca una pérdida de peso adicional en la muestra hasta 300 °C. A esta temperatura, se observa una pérdida del 80.4%, para dar lugar a la

formación de óxido de níquel(II) (80.1%, valor teórico). Con el propósito de caracterizar la fase intermedia, estable entre 175 °C y 300 °C, se calentó una muestra de **21** a 220 °C en una estufa convencional. De esta manera, se obtuvo el compuesto **22a**, como confirma su espectro infrarrojo, su análisis elemental y su difractograma de rayos X de polvo.

Tabla 4.E.4. Pérdidas de peso y especies intermedias encontradas en los termogramas de **21**, **22a**, **22b** y **23**.

	T (°C)	Producto formado	Pérdida de peso teórica (%)	Pérdida de peso experimental (%)
21	120	22a	19.2	18.5
	300	NiO	80.1	80.4
22a ·0.33H ₂ O	40	22a	2.0	3.4
	300	NiO	75.6	77.7
22b ·0.9 H ₂ O·0.9thf	40	22b	21.1	18.9
	330	NiO	81.0	79.5
23 ·5 H ₂ O·4thf	40	23	19.5	21.0
	200	22a	22.2	24.0
	300	NiO	81.5	81.6

La curva termogravimétrica del compuesto **22a** muestra una leve pérdida de peso a baja temperatura. Esta pérdida se corresponde con una pequeña cantidad de agua que la muestra adsorbe inmediatamente al ponerse en contacto con la atmósfera antes de realizar la medida. Como era de esperar, la descomposición del compuesto tiene lugar a la misma temperatura que la observada en la curva de **21**.

El compuesto **22b** presenta una primera pérdida a una temperatura de 200 °C, del 18.9% de su masa. Esta se corresponde con 0.9 moléculas de agua y 0.9 moléculas de thf (21.1%, valor teórico). El espectro infrarrojo de **22b** antes y después de ser calentado en una estufa a 220 °C durante una noche no muestra diferencias en cuanto al modo de coordinación de los ligandos. Además, el difractograma de polvo encaja perfectamente con el simulado a partir de los datos de la estructura cristalina. Por lo tanto, en esta primera pérdida de masa únicamente se elimina el disolvente ocluido en los canales de la estructura tridimensional porosa. Una vez eliminadas estas moléculas de disolvente, la curva no muestra ninguna pérdida de peso hasta 330 °C, cuando se forma óxido de

níquel(II), observándose una pérdida del 79.5% (81%, valor teórico). Por lo tanto, **22b** es más estable térmicamente que su isómero **22a**.

El análisis termogravimétrico del compuesto realizado sobre monocristales recién preparados de **23**, cuyos análisis elementales mostraron la composición $[\text{Ni}_5(4\text{-pyc})_{10}(\text{OH}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{thf}$, muestra una primera pérdida de peso del 21%. Esta primera pérdida, que comienza a temperatura ambiente, concluye a 120 °C y se corresponde con cinco moléculas de agua y cuatro moléculas de thf por mol (19.5%, valor teórico). El aumento de temperatura genera dos regiones de estabilidad en la curva: la primera desde 120 a 190 °C y la segunda desde 220 a 300 °C. El primer tramo muestra la zona de estabilidad del compuesto desolvatado **23** y el segundo la del compuesto anhidro **22a**. La identidad de estas dos especies se comprobó por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X de polvo. Para ello, se calentó una muestra de $[\text{Ni}_5(4\text{-pyc})_{10}(\text{OH}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{thf}$ a 150 °C durante varias horas en una estufa convencional y se registró su espectro IR y su diagrama de difracción de rayos X de polvo. El espectro IR resultó ser igual al de la muestra de partida pero sin las bandas características del agua y el thf, y el difractograma resultó el mismo que el calculado obtenido a partir de la estructura cristalina de **23**. El mismo experimento realizado a 220 °C dio lugar a la formación de un compuesto cuyos espectro infrarrojo y difractograma de rayos X de polvo son idénticos a los de **22a**. Por último, si se calienta hasta 300 °C, comienza la formación de NiO (81.6% frente a 81.5%, valor teórico).

4. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal

El anexo C recoge las tablas con los datos cristalográficos y de refinamiento más importantes de todas las estructuras resueltas en este trabajo.

Los monocristales usados para determinar las estructuras de **22b** y **23** fueron obtenidos en una síntesis a partir de hidróxido de níquel(II) en presencia de ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico. Aunque este ácido no se incorpora a los compuestos finales, su presencia parece tener un efecto importante en el tamaño de los cristales formados. En la obtención de monocristales de **23** se utilizó 4-cianopiridina en lugar de ácido 4-piridincarboxílico. Por lo tanto, en esta reacción el ligando se hidroliza para dar 4-piridincarboxilato, que pasa a formar parte del compuesto buscado. La hidrólisis de la 4-cianopiridina para dar ácido 4-piridincarboxílico es un proceso bien documentado en la bibliografía (*Pluchery et al. 2001; Evans et al. 1999; Mathew et al. 1988*). En este caso,

las condiciones solvotermales, y probablemente la presencia de Ni(II), favorecen la hidrólisis de la 4-cianopiridina.

[Ni(4-pyc)₂(OH₂)₄] (21)

La estructura cristalina de **21** (Batten y Harris, 2001) está formada por moléculas discretas de [Ni(OH₂)₄(4-pyc)₂] (figura 4.E.7) unidas por una red compleja de enlaces de hidrógeno e interacciones π - π . Los átomos de níquel presentan una coordinación octaédrica NiN₂O₄ y se encuentran coordinados a cuatro átomos de oxígeno de cuatro moléculas de agua, que se sitúan en las posiciones ecuatoriales, y a dos átomos de nitrógeno de los ligandos isonicotinato, que se sitúan en disposición *trans*.

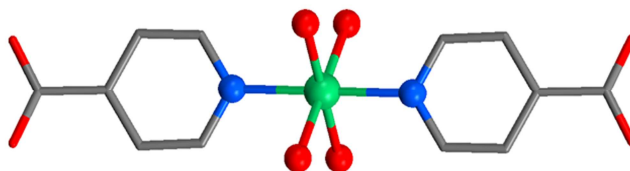


Figura 4.E.7. Entorno de coordinación del átomo de níquel de **21**.

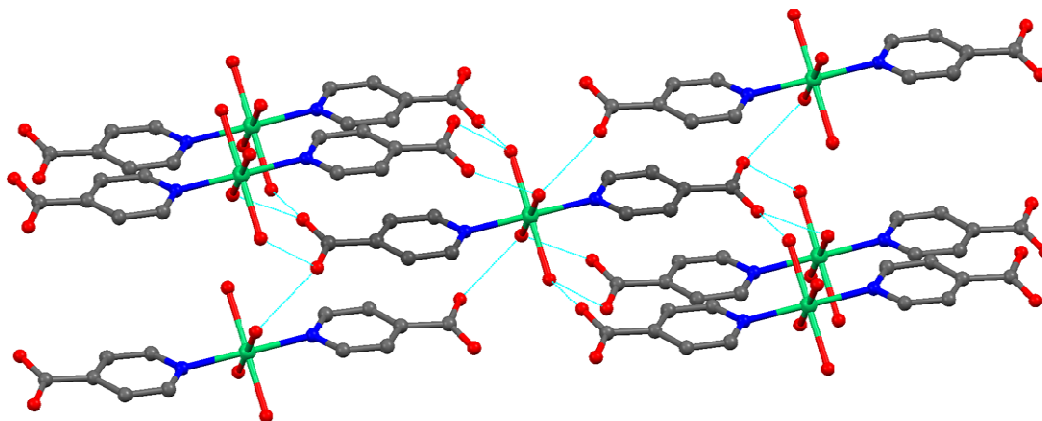


Figura 4.E.8. Enlaces de hidrógeno presentes en **21**.

Los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato del ligando orgánico no establecen ningún enlace de coordinación y quedan libres para formar una red extensa mediante enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua situadas en las posiciones ecuatoriales de moléculas vecinas. Cada molécula [Ni(4-pyc)₂(OH₂)₄] establece 16 enlaces de hidrógeno con 6 moléculas vecinas (figura 4.E.8). Como consecuencia de la formación de esta fuerte red supramolecular, este compuesto es insoluble en los disolventes habituales. Desde un punto de vista topológico (Alexandrov *et al.* 2011), la

red subyacente formada, considerando las moléculas como nodos, se describe como una red hexa-conectada $4^{12}.6^{13}$ tipo **pcu** (figura 4.E.9).

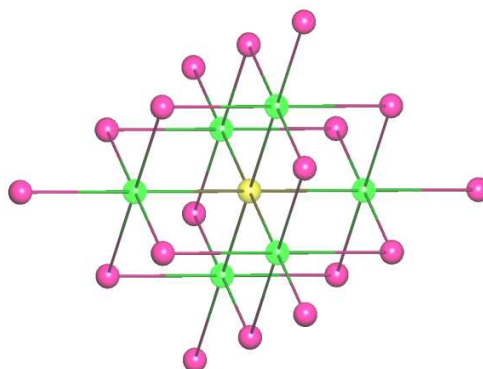


Figura 4.E.9. Red subyacente de **21** considerando las moléculas de $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2(\text{OH}_2)_4]$ como nodos y los enlaces de hidrógeno como conectores. En amarillo se representa un nodo que establece interacciones con otros 6 nodos vecinos que se representan en verde.

$[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2]$ (22a**)**

A pesar de los numerosos esfuerzos realizados, no se han podido obtener monocristales de **22a**. El calentamiento en una estufa de **21** o de **23** produce siempre sólidos básicamente amorfos, cuyo difractograma de rayos X de polvo solo muestra dos picos muy anchos centrados en valores de $2\theta = 10$ y 20° (figura 4.E.10).

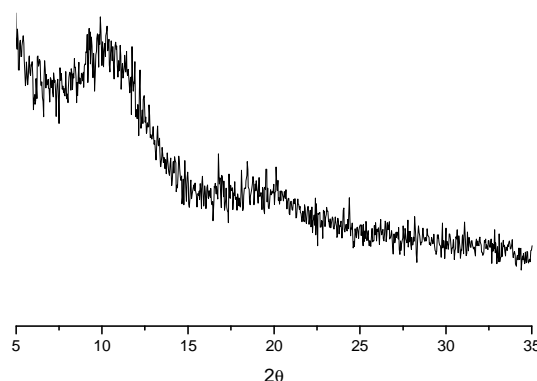


Figura 4.E.10. Difractograma de rayos X de polvo obtenido para **22a**.

Para obtener más información estructural de **22a**, se ha realizado un estudio mediante TEM de su microestructura. Como es sabido, este tipo de materiales, metal-orgánicos, son generalmente muy poco estables al haz de electrones, por lo que se ha utilizado una dosis mínima de electrones en las medidas de HRTEM. El diagrama de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) sugiere la presencia de cierto orden (inserto figura 4.E.11). En la imagen HRTEM de **22a** (figura 4.E.11) se observa

que la microestructura de la muestra está formada por una matriz amorfa en la que existen dominios de menos de 5 nm orientados aleatoriamente. Además, se pueden observar multitud de defectos estructurales. El análisis XEDS (espectroscopia de dispersión de energía de rayos X) confirmó que no había diferencia en las proporciones de níquel de las zonas amorfas y en los nanodominios. No obstante, la calidad de los datos obtenidos no ha permitido ajustarlos de manera satisfactoria a ningún modelo estructural, por lo se requieren estudios más detallados que se realizarán en trabajos posteriores.

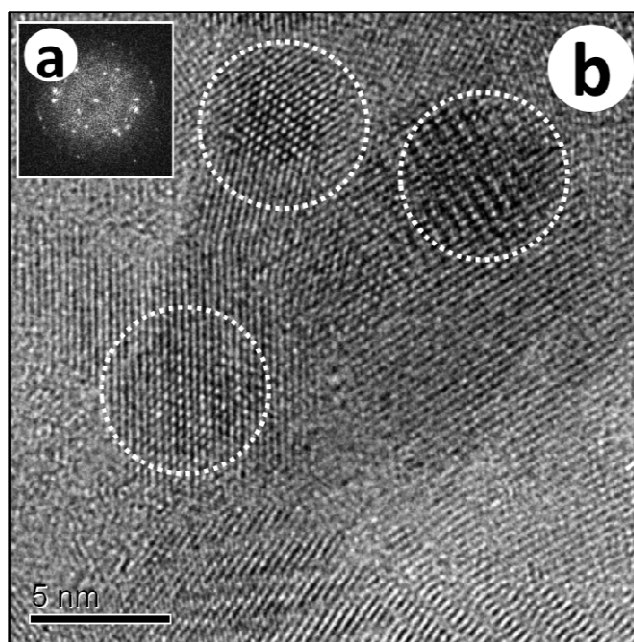


Figura 4.E.11. SAED (a) e imagen HRTEM de **22a** (b).

Ante la imposibilidad de obtener datos suficientes mediante las técnicas disponibles para resolver la estructura cristalina del compuesto **22a**, se realizó un estudio exhaustivo de los datos de espectroscopia IR y de los antecedentes bibliográficos para proponer una posible organización del ligando y el metal en el sólido. El calentamiento de **21** causa la pérdida de las moléculas de agua que actúan como ligandos y esto provoca una reorganización en el compuesto para formar una red tridimensional compuesta únicamente por iones níquel(II) y ligandos isonicotinato. En la literatura se ha descrito la estructura de un compuesto con la misma fórmula que **22a**, en el que el modo de coordinación de los ligandos isonicotinato es quelato (*Lu y Luck, 2002*). Sin embargo, la diferencia observada entre las bandas $\nu_a(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ en el espectro infrarrojo es de 215 cm^{-1} (tabla 4.E.3), lo cual sugiere un modo de coordinación puente para los grupos carboxilato. Por lo tanto, **22a** es un isómero del

compuesto previamente descrito. Como los centros de níquel probablemente mantienen la coordinación octaédrica, los ligandos isonicotinato deben actuar como ligandos tridentados (μ_3 -1 κ N,2 κ O,3 κ O') conectándose con los átomos de níquel vecinos a través de los grupos carboxilato libres. El mismo modo de coordinación propuesto para **22a** (μ_3 -1 κ N,2 κ O,3 κ O') se encuentra en el complejo [Co(4-pyc)₂] (Wei *et al.* 2004) que presenta un espectro infrarrojo muy similar, lo cual refuerza la hipótesis de que el modo de coordinación sea el mismo (figura 4.E.12).

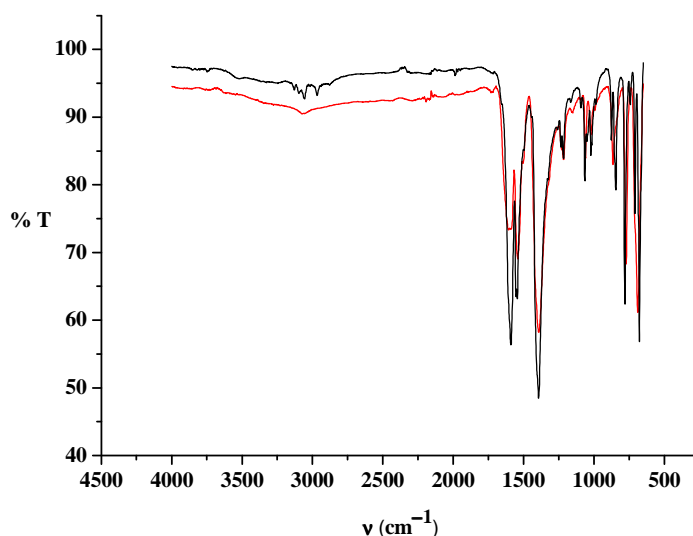


Figura 4.E.12. Comparación de los espectros infrarrojo de **22a** (rojo) y [Co(4-pyc)₂] (negro).

A partir de las estructuras de **21** y de [Co(4-pyc)₂] (Wei *et al.* 2004), se propone un mecanismo para la transformación de **21** en **22a** (figura 4.E.13). La estructura del compuesto hidratado **21**, puede describirse como un empaquetamiento de moléculas en hileras paralelas a lo largo de la dirección [100] (figura 4.E.13 arriba). Tras la deshidratación de **21** (figura 4.E.13 centro), los ligandos 4-pyc del intermedio [Ni(4-pyc)₂] se balancean para poder coordinar sus grupos carboxilato a los átomos de níquel vecinos y volver a formar un entorno de coordinación octaédrico. De esta manera, en la estructura de **22a**, los átomos de níquel que pertenecen a la misma hilera en la dirección [100] están unidos por los grupos carboxilato de los ligandos isonicotinato, mientras que los átomos metálicos de hileras distintas están separados por el ligando entero (figura 4.E.13 abajo). El polímero de coordinación resultante muestra una estructura más compacta y con distancias Ni-Ni más cortas que en **21**. El poliedro de coordinación NiN₂O₄ es muy similar al encontrado en **21**, con el níquel coordinado a dos nitrógenos

en disposición *trans* y a cuatro átomos de oxígeno (figura 4.E.14). Como cada átomo coordinado a un centro de níquel pertenece a un ligando isonicotinato distinto, desde un punto de vista topológico, esta red es también **pcu** (red uninodal hexa-conectada de símbolo $4^{12}6^3$) (figura 4.E.9).

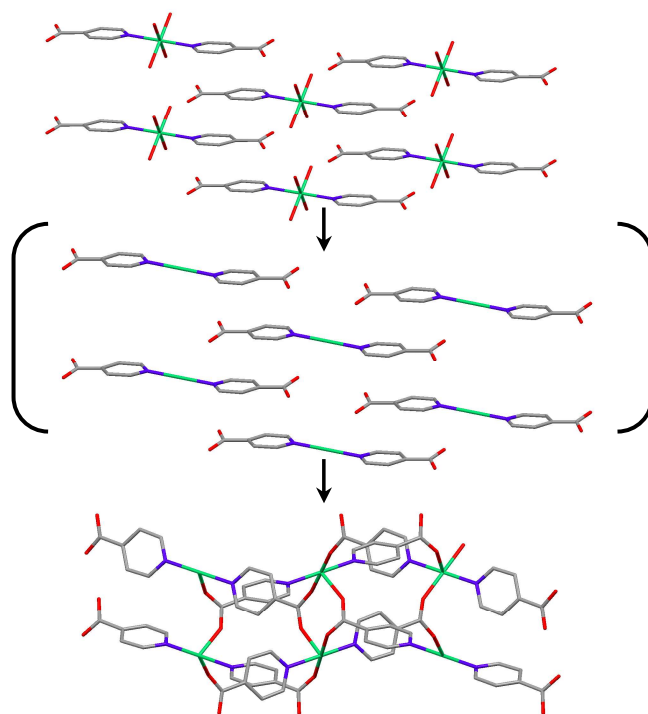


Figura 4.E.13. Mecanismo propuesto para la reorganización de **21** tras su deshidratación. Arriba: Vista a lo largo del eje *a* de la estructura de **21**. Centro: La pérdida de las moléculas de agua forma el intermedio inestable de $[\text{Ni}(4\text{-pyc})_2]$. Estas moléculas se inclinan para poder coordinar sus grupos carboxilato a los átomos de níquel vecinos. Abajo: Vista a lo largo del eje *a* de la estructura tridimensional propuesta.

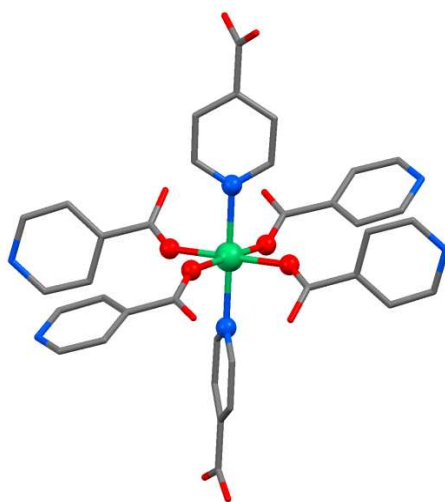


Figura 4.E.14. Entorno de coordinación propuesto para el Ni en **22a**.

[Ni(4-pyc)₂] (22b)

El compuesto **22b** es un MOF donde los centros metálicos poseen un poliedro de coordinación octaédrico NiN₂O₄ cuyos átomos de nitrógeno y de oxígeno pertenecen a los ligandos isonicotinato (figura 4.E.15). Las distancias Ni-O son de 2.078 y 2.124 Å y las Ni-N de 2.074 Å. Los ángulos de enlace encontrados presentan valores dentro de lo esperado.

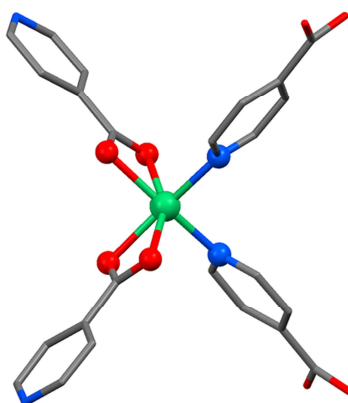


Figura 4.E.15. Entorno de coordinación encontrado para el Ni en **22b**.

El compuesto **22b** es un isómero de coordinación de **22a** en el que los grupos carboxilato presentan un modo de coordinación quelato y se colocan en disposición *cis*. De esta manera, la conectividad entre los átomos metálicos es menor en **22b** ya que solo cuatro ligandos distintos se coordinan a cada átomo de níquel. Aunque el entorno de coordinación *cis*-bis(quelato) genera centros quirales en los átomos metálicos (*Herrero y Usón, 1995*), el compuesto es una forma *meso* ya que los centros metálicos contiguos presentan configuraciones opuestas (figura 4.E.16).

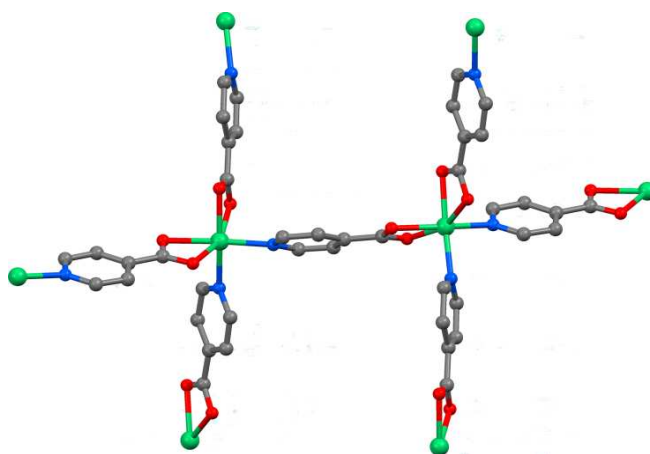


Figura 4.E.16. Fragmento de **22b** en el que se muestran las dos configuraciones de los átomos de níquel presentes: Δ (izquierda) y Λ (derecha).

La red resultante, considerando los átomos metálicos como nodos, es una red tipo diamante, uninodal tetra-conectada 6³ de símbolo **dia** (figura 4.E.17).

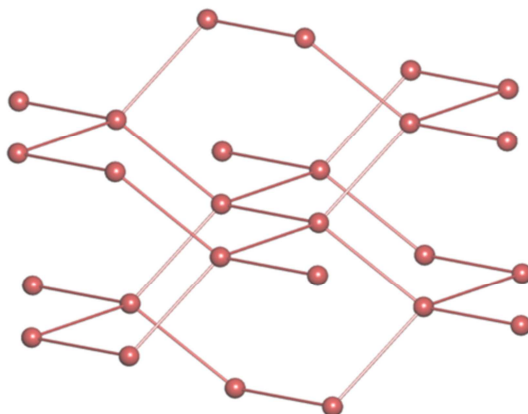


Figura 4.E.17. Red subyacente de **22b**.

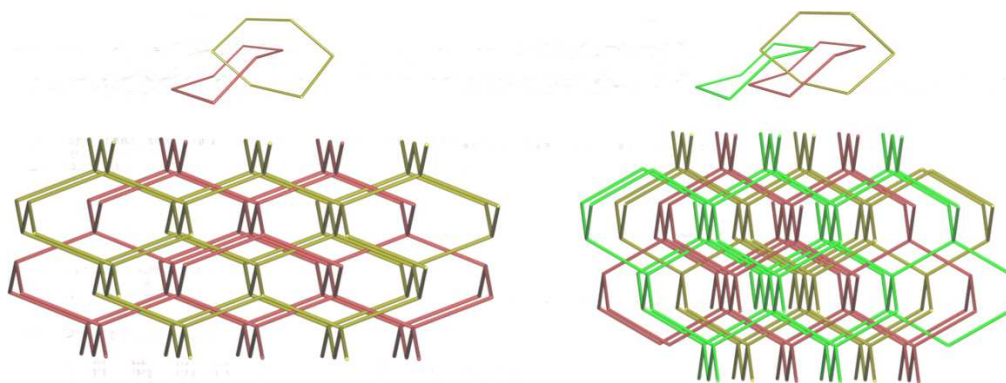


Figura 4.E.18. Redes doble- y triplemente interpenetradas encontradas en **22b** (izquierda) y **22c** (derecha). En la parte superior se muestra la interpenetración de los anillos y en la parte inferior las redes.

La estructura cristalina de otro compuesto isómero de fórmula [Ni(4-*pyc*)₂] (**22c**) se había publicado con anterioridad (Lu y Luck, 2002). En ambos isómeros, los ligandos isonicotinato actúan como conectores ditópicos con el modo de coordinación quelato (μ_2 -1 κ N,2 κ O,2 κ O'). La diferencia entre la estructura de **22b** y la de **22c** es el grado de interpenetración de las redes que forman la estructura cristalina. La estructura de **22c** está formada por tres redes tipo diamante (**dia**) interpenetradas (clase de interpenetración Ia, Z = 3), mientras que la estructura de **22b** está formada solo por dos (clase de interpenetración Ia, Z = 2), formando así una estructura más porosa (figura 4.E.18). Este tipo de isómeros es conocido como isómeros de interpenetración (Makal et al. 2011). Como consecuencia de estas diferencias estructurales, los parámetros de red y los grupos espaciales son totalmente distintos (C2/m para **22b** y P4₃2₁2 para **22c**) y,

como es de esperar, los diagramas de difracción de rayos X de polvo también (figura 4.E.19).

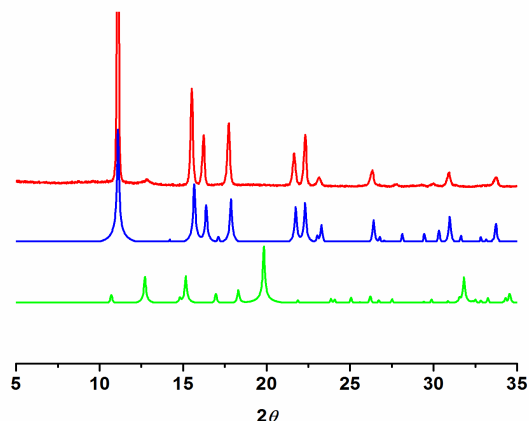


Figura 4.E.19. Comparación del difractograma de rayos X de polvo experimental de **22b** (rojo) con los difractogramas calculados para **22b** (azul) y **22c** (verde).

[Ni₅(4-pyc)₁₀(OH₂)₃] (**23**)

El compuesto **23** presenta una estructura tridimensional en la que el ligando 4-piridincarboxilato actúa como conector politópico entre los átomos metálicos. Las distancias Ni-O son de 2.021–2.142 Å y las Ni-N de 2.041–2.114 Å. Los ángulos de enlace encontrados presentan valores dentro de lo esperado.

En este caso, el armazón tridimensional es más complejo que el que forman las estructuras de **22a** y **22b**. Su unidad asimétrica está compuesta por unidades mono- y dimetálicas formadas por cinco átomos de níquel octaédricos, de los cuales cuatro son cristalográficamente distintos.

En cuanto a los ligandos, existen dos modos de coordinación distintos para los ligandos isonicotinato: ditópico $\kappa N, \kappa O$ y tritópico $\kappa N, \kappa O, \kappa O'$. La mayoría de los ligandos ditópicos presentan una disposición cabeza-cola desordenada que no varía con la recogida de los datos a baja temperatura ni con un cambio en el grupo espacial del compuesto. Este tipo de desorden no es inusual y de hecho se ha encontrado también en otros isonicotinatos de níquel (*Chen et al. 2012 a*). Además, uno de los ligandos isonicotinato presentes en la estructura muestra dos posiciones alternativas para su anillo aromático.

La unidad monometálica está formada por un átomo de níquel (Ni1) coordinado a seis ligandos 4-piridincarboxilato en un entorno de coordinación octaédrico NiN₄O₂ (figura 4.E.20 izquierda). Los ligandos que forman esta unidad no presentan desorden

cabeza-cola. Junto con esta unidad monometálica, dos agregados dimetálicos diferentes componen la estructura: uno de ellos está formado por dos átomos de níquel cristalográficamente equivalentes (Ni4) en varios entornos de coordinación octaédricos debido al desorden cabeza-cola de los ligandos 4-piridincarboxilato (figura 4.E.20 centro). Así, el entorno de coordinación formado por 5 ligandos 4-piridincarboxilato y una molécula de agua puente, es $NiNO_5$ (25% de probabilidad), NiN_2O_4 (50% de probabilidad) o NiN_3O_3 (25% de probabilidad). El segundo agregado dimetálico está formado por dos centros octaédricos de níquel cristalográficamente distintos. Uno de los átomos de níquel (Ni2) tiene un entorno de coordinación $NiNO_5$ (50% de probabilidad) o NiN_3O_3 (50% de probabilidad) formado por cinco ligandos 4-piridincarboxilato y una molécula de agua puente. En el otro átomo de níquel (Ni3) el entorno de coordinación es NiO_6 (50% de probabilidad) o NiN_2O_4 (50% de probabilidad). Su entorno de coordinación está formado por una molécula de agua puente, una molécula de agua terminal y cuatro ligandos 4-piridincarboxilato (figura 4.E.20 derecha). Las dos unidades dimetálicas están formadas por tres ligandos puente: dos ligandos carboxilato y una molécula de agua. Además, ambas presentan distancias Ni-Ni muy similares (3.582 y 3.544 Å).

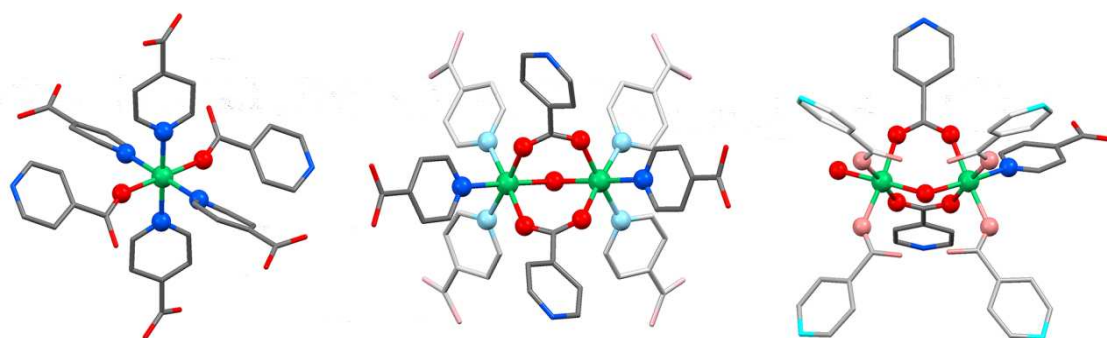


Figura 4.E.20. Unidades mono- (izquierda) y dimetálicas (centro y derecha) que componen la estructura de **23**. Los ligandos que presentan desorden cabeza-cola se muestran con un tono más claro.

La red tridimensional puede ser descrita topológicamente, considerando las unidades mono- y dimetálicas como nodos, como una red trinodal hexa- hepta- y octa-conectada con símbolo $(3^2.4^{11}.5^6.6^2)_2$ $(3^2.4^{18}.5^4.6^4)_2$ $(3^4.4^4.5^4.6^3)$ (figura 4.E.21). La estructura tridimensional presenta canales que contienen moléculas de disolvente desordenadas (figura 4.E.22).

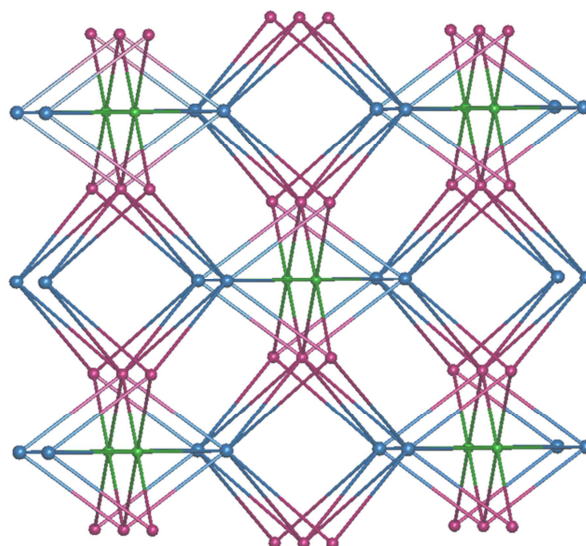


Figura 4.E.21. Red subyacente de **23**. En verde se muestran los nodos que representan las unidades monometálicas (hexa-conectadas), y en azul y magenta los nodos que representan unidades dimetálicas (hepta- y octa-conectadas, respectivamente).

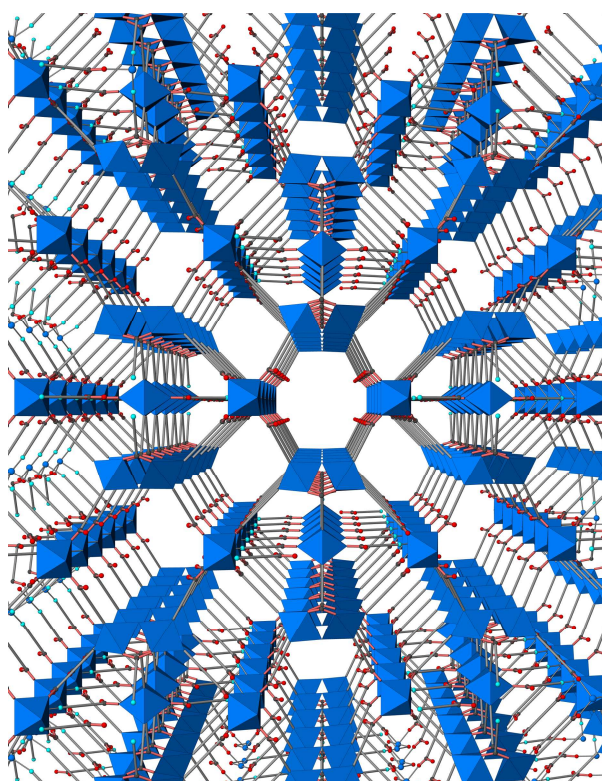


Figura 4.E.22. Representación esquemática de la red tridimensional que forma **23**. En ella se pueden observar dos tipos de canales diferentes. Los entornos de coordinación del níquel se han representado como octaedros azules y los ligandos isonicotinato como líneas en las que los átomos de nitrógeno aparecen como esferas azules y los átomos de oxígeno como esferas rojas.

5. Difracción de rayos X de polvo

Esta técnica se ha empleado para comprobar la pureza de todas las muestras en los casos en los que se dispone de estructura cristalina.

El difractograma de polvo de las muestras de **21**, obtenidas ambas tanto por síntesis a reflujo, como por síntesis solvotermal convencional, como por síntesis activada por microondas, coincide con el difractograma calculado a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal (*Batten y Harris, 2001*) (figura 4.E.23).

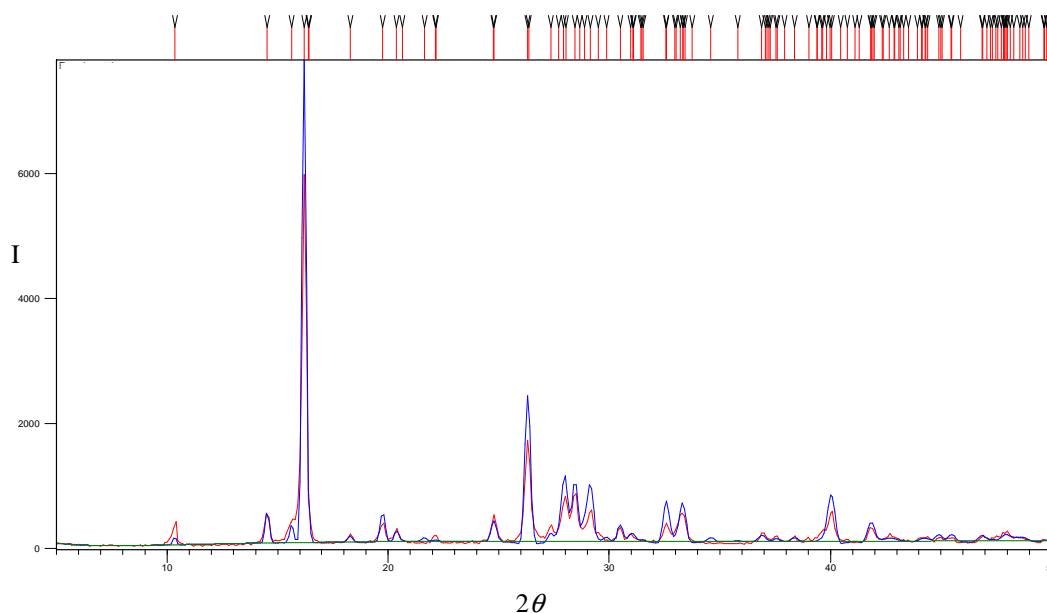


Figura 4.E.23. Refinamiento Rietveld de **21**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

Para obtener un mejor acuerdo entre los datos experimentales y los datos teóricos de **22b** y **23**, se ha realizado un tratamiento térmico previo en la estufa para evacuar las moléculas de disolvente que se encuentran alojadas en los canales de la estructura. Así, se ha obtenido un excelente factor de acuerdo entre el difractograma calculado y los difractogramas experimentales, obtenidos por los procedimientos descritos en la parte experimental (figuras 4.E.24 y 4.E.25).

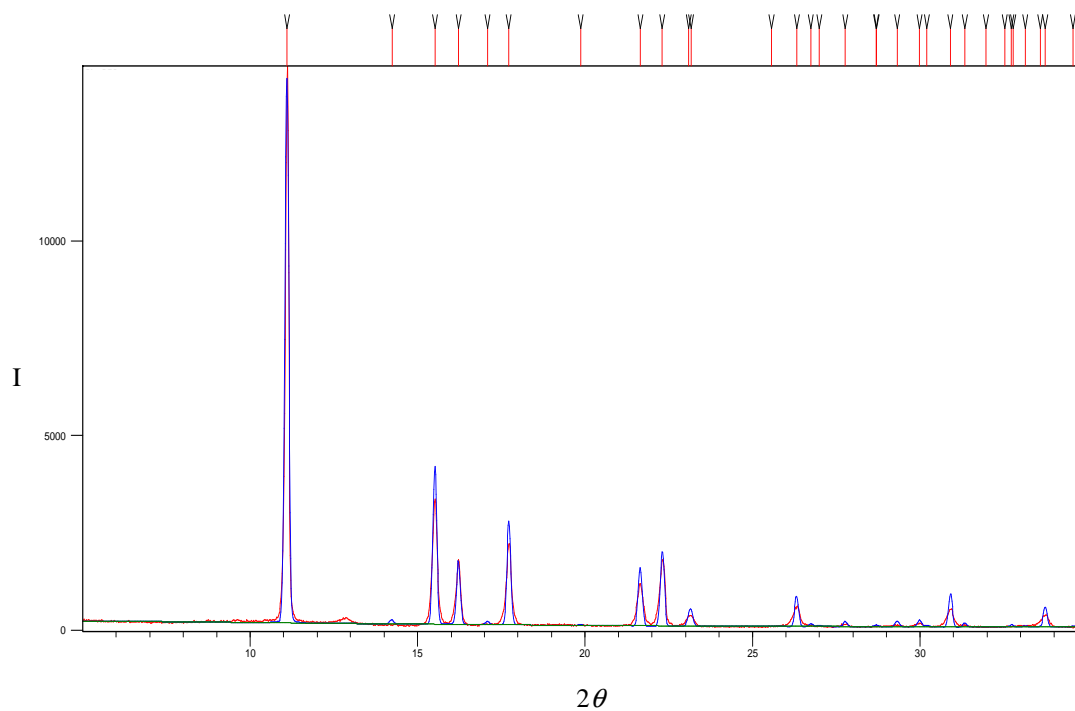


Figura 4.E.24. Refinamiento Rietveld de **22b**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

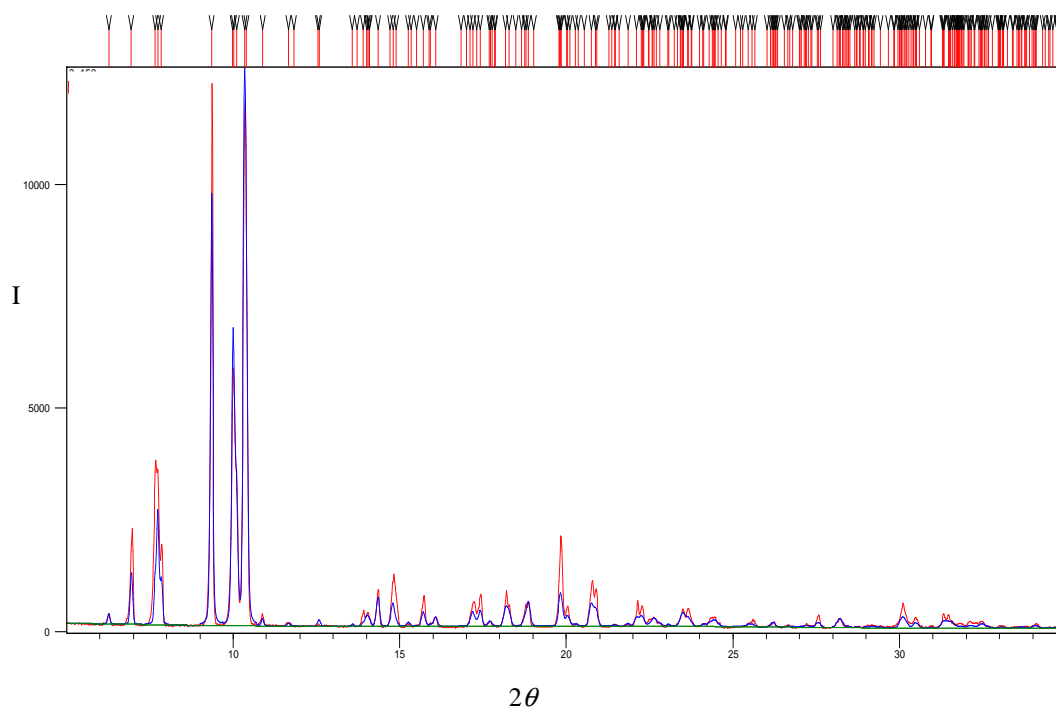


Figura 4.E.25. Refinamiento Rietveld de **23**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

6. Magnetismo

$[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2(\text{OH}_2)_4]$ (**21**), $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2]$ (**22a**) y $[\text{Ni}(\text{4-pyc})_2]$ (**22b**)

El comportamiento magnético de **21**, **22a** y **22b** es similar. La masa molar tenida en cuenta en los cálculos considera las moléculas de disolvente determinadas por análisis elemental y termogravimétrico en **22a** y **22b**. La susceptibilidad magnética de estos tres complejos aumenta continuamente con la disminución de la temperatura, como es típico de los compuestos paramagnéticos. Su momento magnético a temperatura ambiente es de 3.14, 3.03 y 3.09 μ_B , respectivamente. Estos valores son próximos a los esperables para un sistema de átomos de níquel(II) independientes con espín $S = 1$ y un pequeño acoplamiento espín-orbita. El valor de momento magnético se mantiene constante de 300 a 75 K (figuras 4.E.26–4.E.28), y a temperaturas inferiores se observa una caída pronunciada del mismo. Este descenso en el valor del momento magnético se debe al desdoblamiento a campo cero, típico en compuestos octaédricos de níquel(II), y a débiles interacciones antiferromagnéticas entre los centros de níquel.

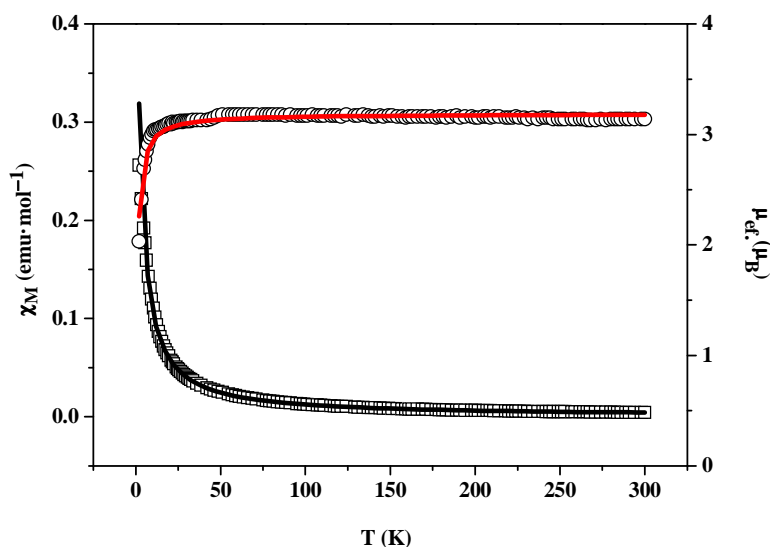


Figura 4.E.26. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **21**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B)

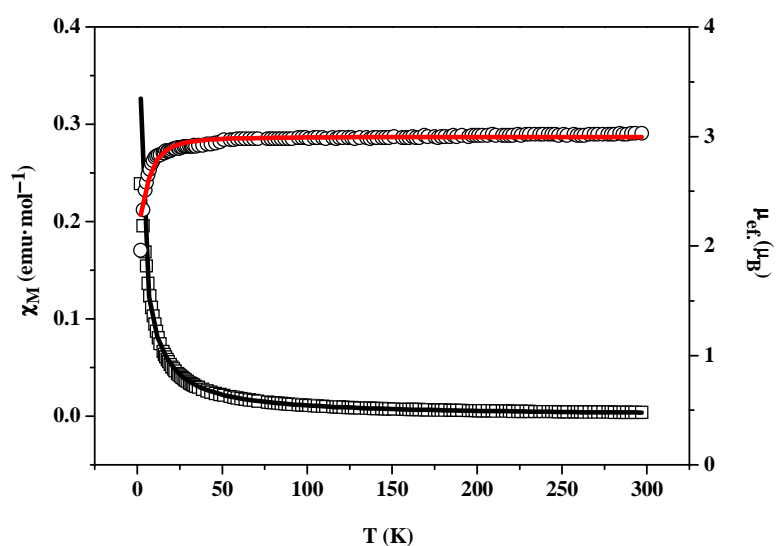


Figura 4.E.27. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **22a**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.3 y 1.4 (anexo B).

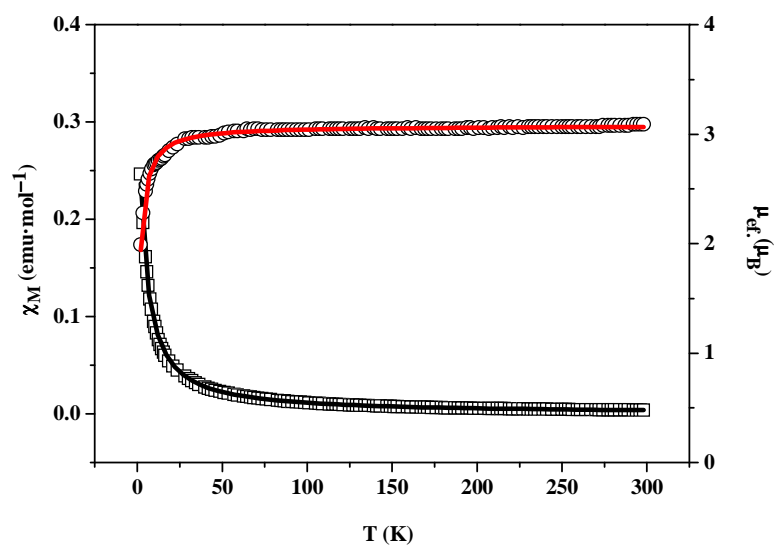


Figura 4.E.28. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **22b**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales las ecuaciones 1.3 y 1.4 (anexo B).

Los datos magnéticos de **21**, **22a** y **22b** se han ajustado en primer lugar usando como modelo las ecuaciones 1.3 y 1.4 (véase el anexo B), que tienen en cuenta la existencia de iones de Ni(II) ($S = 1$) independientes con desdoblamiento a campo cero. Los valores de g y de D obtenidos del ajuste son similares a los encontrados en otros complejos de níquel(II) de esta tesis doctoral y a otros compuestos similares (*Biswas et*

al. 2011; Chaudhuri et al. 2007; Prushan et al. 2007; George et al. 2006; Nanda et al. 1998) y además se han logrado buenos factores de acuerdo.

Tabla 4.E.5. Parámetros de ajuste obtenidos de los datos magnéticos de **21**, **22a**, **22b** y **23**.

	Ecuaciones	g	D (cm ⁻¹)	zJ' (cm ⁻¹)	J (cm ⁻¹)	σ^2
21	1.3 y 1.4	2.24	-14	–	–	1.9×10^{-3}
	1.3, 1.4 y 1.8	2.25	-3	-0.8	–	1.0×10^{-3}
22a	1.3 y 1.4	2.12	-17	–	–	1.4×10^{-3}
	1.3, 1.4 y 1.8	2.13	-5	-0.9	–	2.6×10^{-4}
22b	1.3 y 1.4	2.16	-24	–	–	1.1×10^{-3}
	1.3, 1.4 y 1.8	2.17	-6	-1.2	–	3.0×10^{-4}
23	4.E.1	2.17	-24	–	-1.13	4.6×10^{-3}

$$\sigma^2 = \sum (\mu_{ef. \text{ calc.}} - \mu_{ef. \text{ exp.}})^2 / \mu_{ef. \text{ exp.}}^2$$

En segundo lugar, se ha utilizado la ecuación 1.8 (anexo B) que considera la existencia de un pequeño acoplamiento antiferromagnético adicional entre los átomos metálicos, que puede contribuir también a la caída del momento magnético a bajas temperaturas. Como es de esperar, los valores de D obtenidos en el segundo ajuste son menores que los encontrados en el primero. Los valores de zJ' obtenidos son muy pequeños pero este modelo da mejores términos de ajuste que el anterior. Los parámetros obtenidos de ambos ajustes se muestran en la tabla 4.E.5.

$[Ni_5(4\text{-pyc})_{10}(OH_2)_3]$ (23**)**

La variación de la susceptibilidad magnética y del momento magnético con la temperatura de **23** se muestra en la figura 4.E.29. La masa molar usada en los cálculos considera las moléculas de disolvente alojadas en los canales, determinadas por análisis elemental y termogravimétrico. El valor de momento magnético efectivo a 300 K es $6.78 \mu_B$, que está próximo al esperado para un sistema de cinco iones de níquel(II) magnéticamente independientes. Los datos magnéticos se han ajustado usando la ecuación 4.E.1 que considera la existencia de dos unidades dímeras con interacciones magnéticas en su interior (J) y de un monómero con desdoblamiento a campo cero (D). Este modelo se basa en el que se usó para ajustar el comportamiento magnético del complejo $[Ni_3(bpa)_4(OH_2)_3](V_6O_{18}) \cdot 8H_2O$ [bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano], que está formado por una unidad dímera y un monómero (Fernández de Luis et al. 2012). Los valores de D , J y g obtenidos en el ajuste, que se muestran en la tabla 4.E.5, son similares a los encontrados en el compuesto anteriormente mencionado. La

incorporación de desdoblamiento a campo cero en las dos unidades dimeras (*Prushan et al. 2007*) consideradas en la ecuación 1.7 (anexo B), no mejora significativamente el ajuste de los datos magnéticos por lo que no se ha tenido en cuenta.

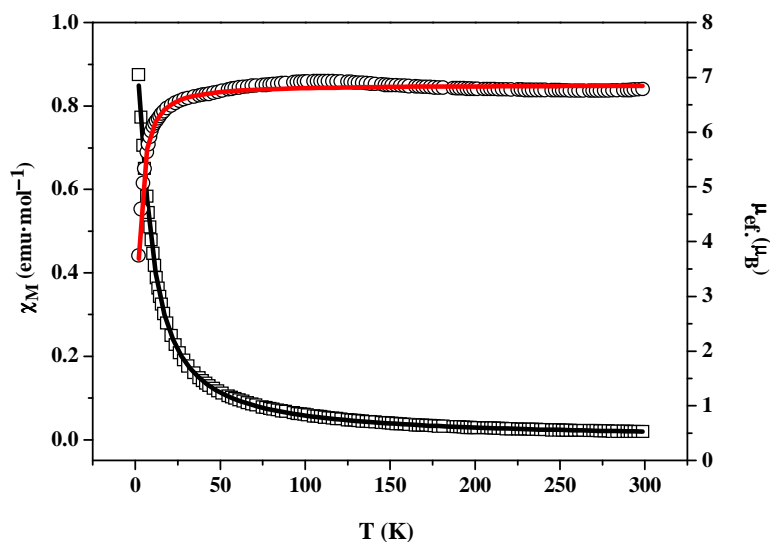


Figura 4.E.29. Variación de la susceptibilidad magnética (\square) y del momento magnético (\circ) frente a la temperatura de **23**. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los datos experimentales con la ecuación 4.E.1 (anexo B).

$$\chi_M = 2 \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{1 + 5e^{4J/kT}}{3 + 5e^{4J/kT} + e^{-2J/kT}} \right) + \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{(2kT/D) - (2kT/D)e^{-D/kT} + e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} \right]$$

(ecuación 4.E.1)

Como se puede observar en la figura 4.E.29, existe un pequeño incremento del momento magnético al disminuir la temperatura, que da lugar a un máximo a unos 110 K. Para comprobar si existe un cambio de fase a bajas temperaturas que explique este comportamiento, se han realizado los difractogramas de rayos X de polvo a 300, 113 y 93 K (figura 4.E.30). La medida a 93 K muestra un ligero (pero significativo, tratándose de la misma muestra) desplazamiento de las reflexiones a menores ángulos. Esto implicaría la formación de una celdilla unidad ligeramente más grande, lo que puede ser responsable de este pequeño incremento en el momento magnético a baja temperatura. Sin embargo, los parámetros de red obtenidos de un monocristal a 93 y 100 K son muy similares a los obtenidos a temperatura ambiente. Por lo tanto, es posible que ocurra un pequeño cambio en las coordenadas atómicas para dar una ligera distorsión de los parámetros de red, pero desde luego, se puede descartar el cambio de fase.

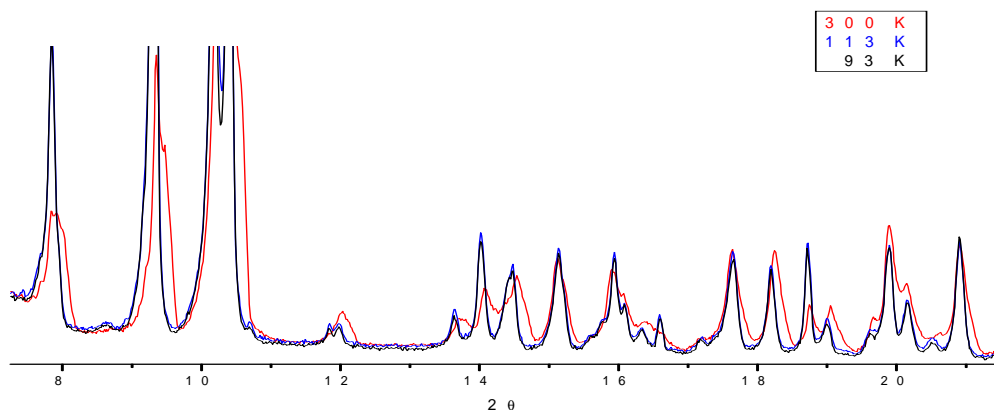


Figura 4.E.30. Difractograma de rayos X de polvo de **23** a 93, 113 y 300 K.

7. Adsorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de **22b** y **23** se han obtenido a partir de medidas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Antes de realizar las medidas, las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a 30 °C durante 60 horas. Esta temperatura no fue superior para evitar la formación de **22a**.

Las isothermas obtenidas son de tipo I, como es característico de un sólido microporoso. Ambas isothermas muestran una meseta a valores de presión relativa superiores a 0.15. Este hecho, junto con la pequeña histéresis observada en la zona de altas presiones y la ausencia de histéresis en el rango de los mesoporos, indica que, en ambos casos, la mayoría de la superficie corresponde a microporos. Como se puede observar en la figura 4.E.31, la capacidad de adsorción es muy superior en el compuesto **23**.

Los valores de área superficial se han obtenido a partir de las ecuaciones de BET (S_{BET}) (ecuación 1.10, anexo B) y Langmuir (S_{Langmuir}) (ecuación 1.12, anexo B). Los volúmenes correspondientes a microporos (V_{mp}) y la distribución de tamaños de microporos han sido calculados a partir del método de Horvath-Kawazoe (*Rege y Yang, 2000*). Todos estos datos se encuentran recogidos en la tabla 4.E.6. La distribución de tamaños en el rango de los microporos muestra un máximo a 0.85 nm para **22b** y otro de 0.90 nm para **23** (figura 4.E.32). Los valores de área superficial obtenidos por los métodos BET y Langmuir son 178 y 185 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para **22b** y 995 y 982 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para **23**. La discrepancia entre ambos métodos está entre el 2% y el 5%, por lo que se debe adsorber solo una monocapa.

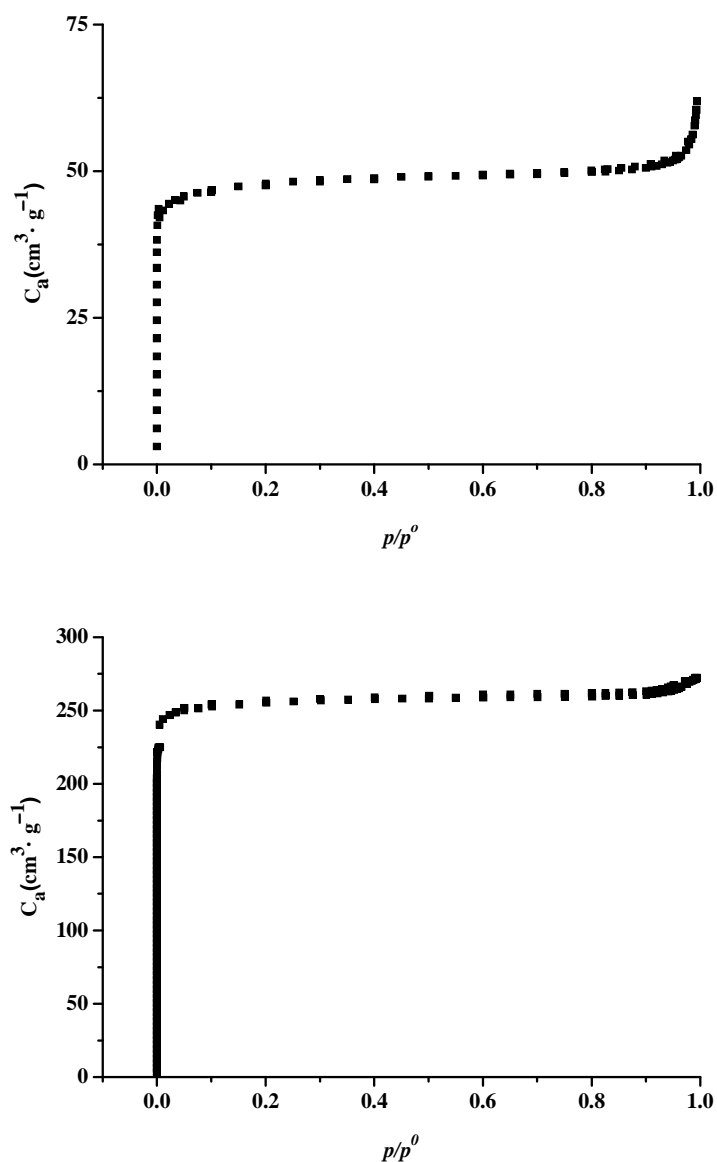


Figura 4.E.31. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los compuestos **22b** (arriba) y **23** (abajo).

Tabla 4.E.6. Parámetros texturales de **22b** y **23**.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{Langmuir} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{mp} (nm)	V_{mp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mp}}^{\text{cryP}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{mp}}^{\text{cryM}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b
22b	178	185	0.85	0.065	0.300	0.165
23	995	982	0.90	0.350	0.560	0.317

^aCalculado usando PLATON (*Spek, 2001*). ^bCalculado usando Mercury Voids (radio = 1.7 Å, opción superficie de contacto) (*Mercury, 2013*).

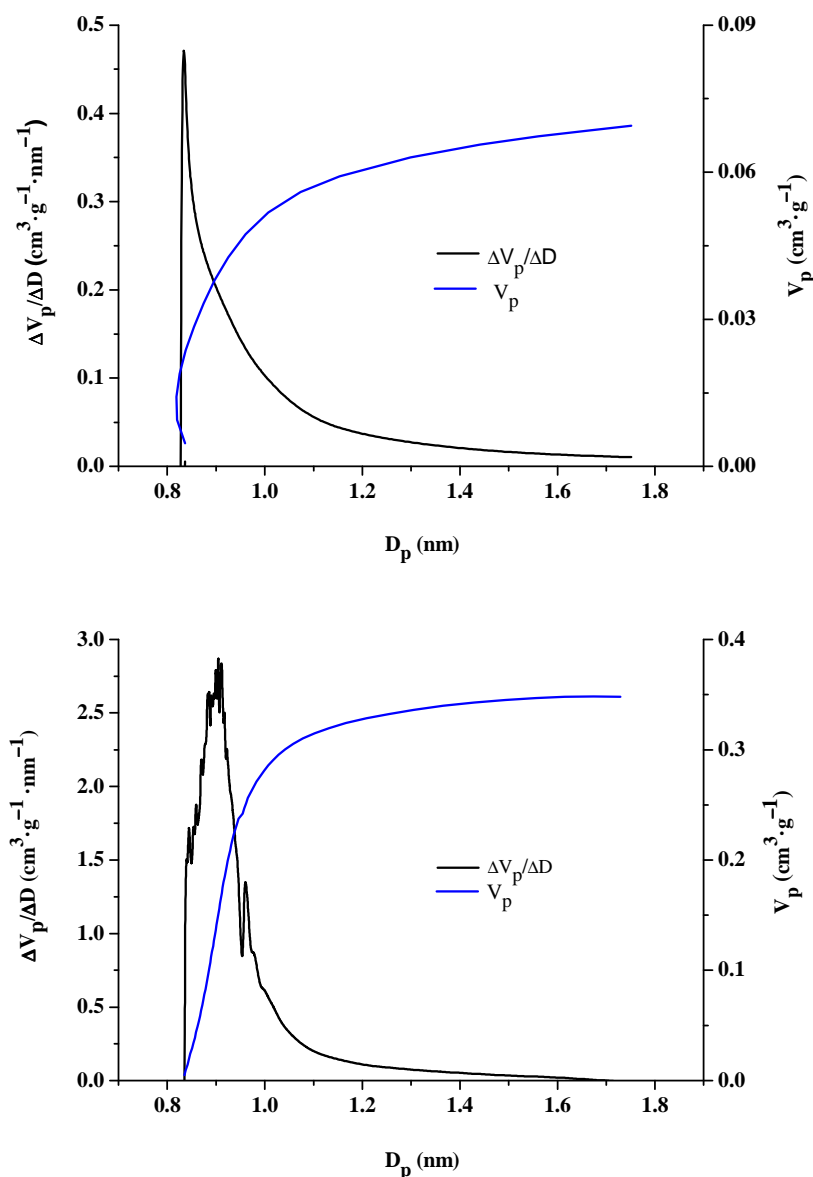


Figura 4.E.32. Volumen correspondiente a microporos (V_{mp}) (en azul) y distribución de tamaños en el rango de los microporos ($\Delta V_{\text{mp}} / \Delta D \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$) (en negro) de **22b** (arriba) y **23** (abajo).

Los valores teóricos estructurales de volumen de poro (tabla 4.E.6) se han calculado usando los programas Mercury Voids ($V_{\text{mp}}^{\text{cryM}}$) (Mercury, 2013) y PLATON ($V_{\text{mp}}^{\text{cryP}}$) (Spek, 2001). Los datos obtenidos con Mercury Voids están más próximos a los valores experimentales, ya que este programa permite establecer el radio de la molécula que se adsorbe en la estructura porosa. De esta manera, no se calcula la totalidad de volumen libre como hace el programa PLATON, sino el volumen accesible para un determinado adsorbato.

Los volúmenes de poro encontrados en **23** son similares a los descritos en los complejos [Ni(bpb)] (bpb = forma deprotonada de 1,4-bis(4-pirazolyl)benceno) (*Galli et al. 2010*) y [Ni₃(btc)₂(NHMe₂)₃] \cdot 4dmf \cdot 4H₂O (btc = 1,3,5-benzenotricarboxilato) (*Maniam y Stock, 2011*): 0.38 y 0.35 cm³ \cdot g⁻¹, respectivamente. Aun así, los valores son menores a los encontrados en otros MOF de níquel (2.18 cm³ \cdot g⁻¹, *Gedrich et al. 2010*) o de cinc (3.60 cm³ \cdot g⁻¹, *Furukawa et al. 2010*).

F. POLÍMEROS TRIDIMENSIONALES DEL TIPO $[Ni_4(O_2CR)(OH)_2(4-ptyc)_5]$

1. Síntesis

Se han realizado numerosos experimentos para optimizar el procedimiento sintético de los compuestos $[Ni_4(O_2CR)(OH)_2(4-ptyc)_5]$ [RCO_2^- = benzoato (bz) (**24**), 4-metoxibenzoato (4-mb) (**25**), 2,6-dimetoxibenzoato (2,6-dmb) (**26**), 3,5-dimetoxibenzoato (3,5-dmb) (**27**), 3,4,5-trimetoxibenzoato (3,4,5-tmb) (**28**); 4-ptyc = 4-piridincarboxilato o isonicotinato]. Se ha probado con distintos métodos sintéticos y con diversos materiales de partida. Además, se han estudiado detenidamente las condiciones de reacción para evitar la formación de otros isonicotinatos de níquel(II) ya descritos en esta memoria, como los compuestos $[Ni(4-ptyc)_2(OH_2)_4]$ (**21**) y $[Ni_5(4-ptyc)_{10}(OH_2)_3]$ (**23**).

Cuando se han llevado a cabo las reacciones en disolventes a reflujo se han obtenido en todos los casos mezclas de productos. La síntesis solvothermal activada por microondas conduce a la formación de **24–28** como sólidos microcristalinos, aunque estos aparecen acompañados de impurezas insolubles de las cuales resulta difícil separar los compuestos deseados. Por otro lado, en la síntesis solvothermal convencional también se producen impurezas insolubles, pero **24–28** se obtienen en forma de monocristales de gran tamaño que pueden separarse fácilmente de las impurezas de manera manual. Aunque los rendimientos obtenidos con este procedimiento son bajos, se ha conseguido garantizar la pureza de las muestras.

La conclusión de todos los ensayos en cuanto a los materiales de partida y las condiciones de reacción, es que las mejores condiciones de reacción para obtener **24–28** requieren de la utilización de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, un gran exceso de los ácidos benzoicos (bz, 4-mb, 2,6-dmb, 3,5-dmb o 3,4,5-tmb), 4-cianopiridina en lugar de ácido isonicotínico, temperaturas de 180 °C y tiempos de reacción de tres días. La utilización de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, ácido isonicotínico, temperaturas más bajas o tiempos de reacción cortos, favorecen la formación del complejo $[Ni(4-ptyc)_2(OH_2)_4]$ (**21**). El uso de $Ni(OH)_2$ conduce a la formación de **24–28** aunque estos se han obtenido junto con el compuesto $[Ni_5(4-ptyc)_{10}(OH_2)_3]$ (**23**) y una pequeña impureza de $Ni(OH)_2$ sin reaccionar.

Los compuestos **24–28** presentan una estructura tridimensional porosa (véase la sección estructural) dentro de la que se encuentran alojadas una cantidad variable de

moléculas de disolvente. El tratamiento térmico a 100 °C en una estufa convencional permite eliminar estas moléculas sin alterar la estructura tridimensional de los MOF. Los compuestos anhidros expuestos al aire captan de la atmósfera entre 8 y 9 moléculas de agua por fórmula. Todo esto se demuestra a partir de los espectros IR, los difractogramas de polvo y las curvas termogravimétricas de los compuestos, realizados antes y después de su exposición al aire.

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojo de **24–28** presentan bandas intensas correspondientes a los modos de vibración $\nu_a(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ en las regiones de 1610–1604 cm^{-1} y 1405–1371 cm^{-1} (tabla 4.F.1 y figuras 4.F.1–4.F.5).

Tabla 4.F.1. Bandas encontradas en los espectros IR de los ligandos carboxilato de **24–28** y su asignación a distintos modos de coordinación.

	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ (cm^{-1})	$\nu_a(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{COO})$ (cm^{-1})	$\Delta(\nu_a-\nu_s)$ (cm^{-1})	Modo de coordinación
24	1555	1610	1405	205	Puente
			1380	230	Monodentado
25	1554	1605	1401	204	Puente
			1379	226	Monodentado
26	1555	1610	1405	205	Puente
			1379	231	Monodentado
27	1555	1604	1405	199	Puente
			1373	231	Monodentado
28	1549	1610	1404	206	Puente
			1371	239	Monodentado

Una vez más, se observa que la diferencia de energía entre estos dos modos de vibración depende del modo de coordinación del ligando carboxilato. Así, los modos de coordinación monodentado y puente, presentes ambos en **24–28**, muestran respectivamente diferencias grandes e intermedias de estos valores (*Nakamoto, 2009*). Las diferencias de 226–231 cm^{-1} se han asignado al modo de coordinación monodentado y las diferencias de 199–206 cm^{-1} al modo de coordinación puente. Cabe destacar también en todos los espectros la banda correspondiente a la tensión $\nu(\text{C-N})_{\text{ar}}$, que aparece en la región 1555–1549 cm^{-1} .

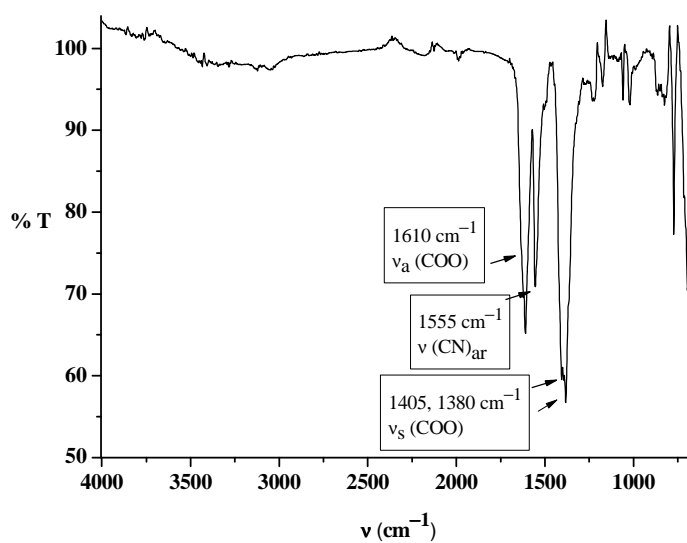


Figura 4.F.1. Espectro infrarrojo de **24**.

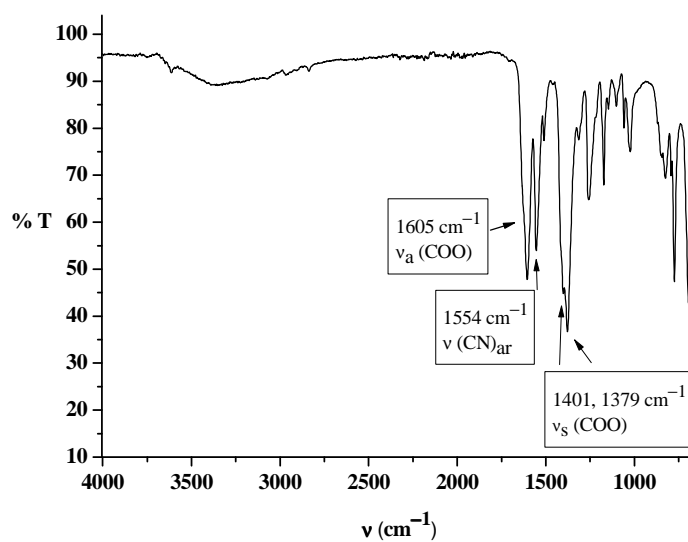


Figura 4.F.2. Espectro infrarrojo de **25**.

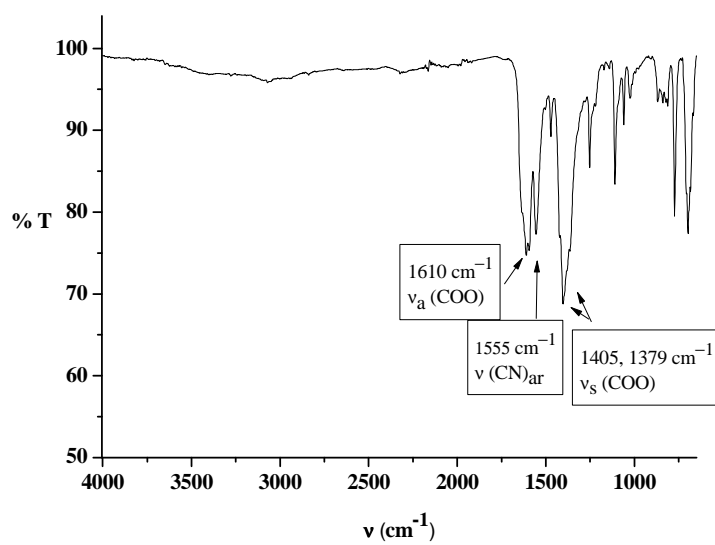


Figura 4.F.3. Espectro infrarrojo de 26.

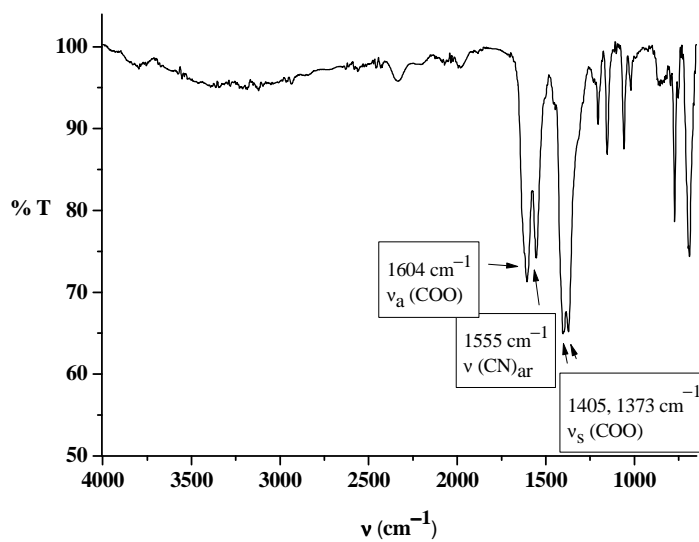


Figura 4.F.4. Espectro infrarrojo de 27.

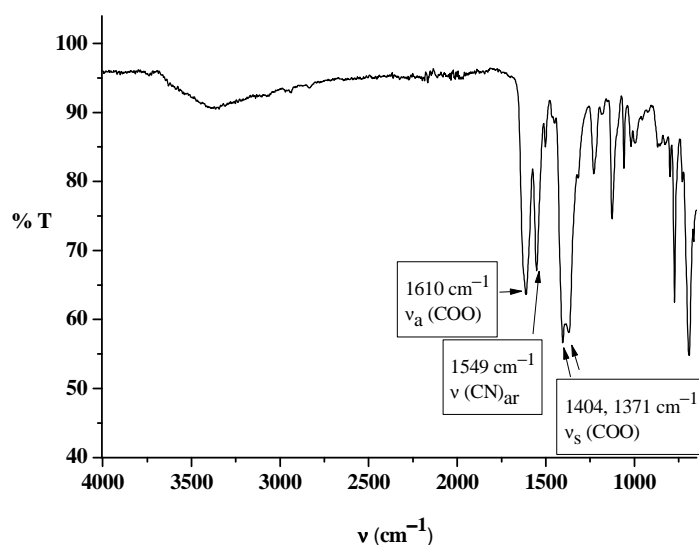


Figura 4.F.5. Espectro infrarrojo del compuesto **28**.

3. Análisis termogravimétrico

Los estudios termogravimétricos realizados en atmósfera de nitrógeno sobre **24–28** (figura 4.F.6) muestran, en todos los casos, una descomposición en varias etapas. La primera de ellas, que ocurre desde temperatura ambiente hasta aproximadamente unos 80 °C, corresponde a la pérdida de las moléculas de disolvente alojadas en las cavidades de la estructura porosa. El calentamiento a temperaturas superiores de 300 °C produce la descomposición del compuesto para dar lugar a NiO en un proceso en dos pasos, en el que el compuesto intermedio no ha podido ser identificado.

Tabla 4.F.2. Pérdidas de peso y especies intermedias encontradas en los termogramas de **24–28**.

	T (°C)	Producto formado	Pérdida de peso teórica (%)	Pérdida de peso experimental (%)
24 ·9H ₂ O	40	24	14.0	11.6
	310	NiO	74.3	73.9
25 ·9H ₂ O	40	25	13.6	7.0
	300	NiO	75.0	67.6
26 ·8H ₂ O	40	26	12.0	10.4
	310	NiO	75.2	73.2
27 ·8H ₂ O	40	27	12.0	10.0
	300	NiO	75.2	70.4
28 ·9H ₂ O	40	28	12.9	7.9
	310	NiO	76.2	72.9

La temperatura y el porcentaje de masa de las pérdidas asignadas en los termogramas de los compuestos **24–28** se muestran en la tabla 4.F.2.

Las diferencias observadas entre las pérdidas reales y las teóricas se deben probablemente a la variabilidad de moléculas de agua alojadas en las cavidades. Los espectros IR y los difractogramas de rayos X de polvo de muestras de los compuestos calentados a 100 °C en una estufa convencional confirman que el armazón estructural no se ve afectado por este tratamiento térmico.

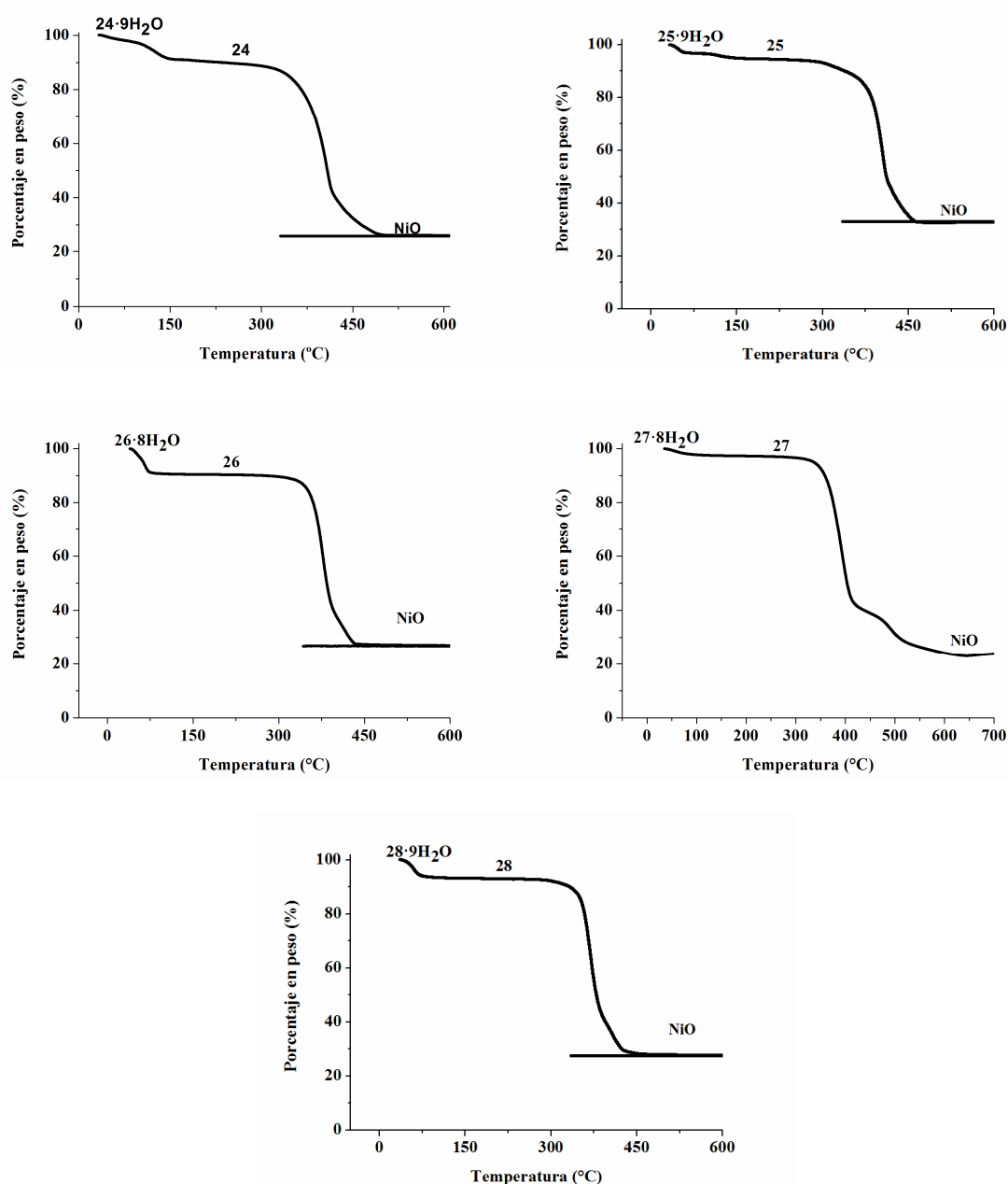


Figura 4.F.6. Curvas termogravimétricas de **24–28**.

4. Estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal

Los monocristales empleados para resolver las estructuras cristalinas de **24–28** se obtuvieron a partir de un procedimiento experimental en el que se empleó hidróxido de níquel(II). La medida de la celdilla unidad por difracción de rayos X de monocristal confirmó la identidad de los cristales posteriormente obtenidos a partir de nitrato de níquel(II) hexahidrato (véase la sección experimental).

El anexo C recoge las tablas con los datos cristalográficos y de refinamiento más importantes de las estructuras resueltas. Las distancias Ni-O son de 1.988–2.292 Å y las Ni-N de 2.047–2.158 Å. Los ángulos de enlace presentan valores dentro de lo esperado.

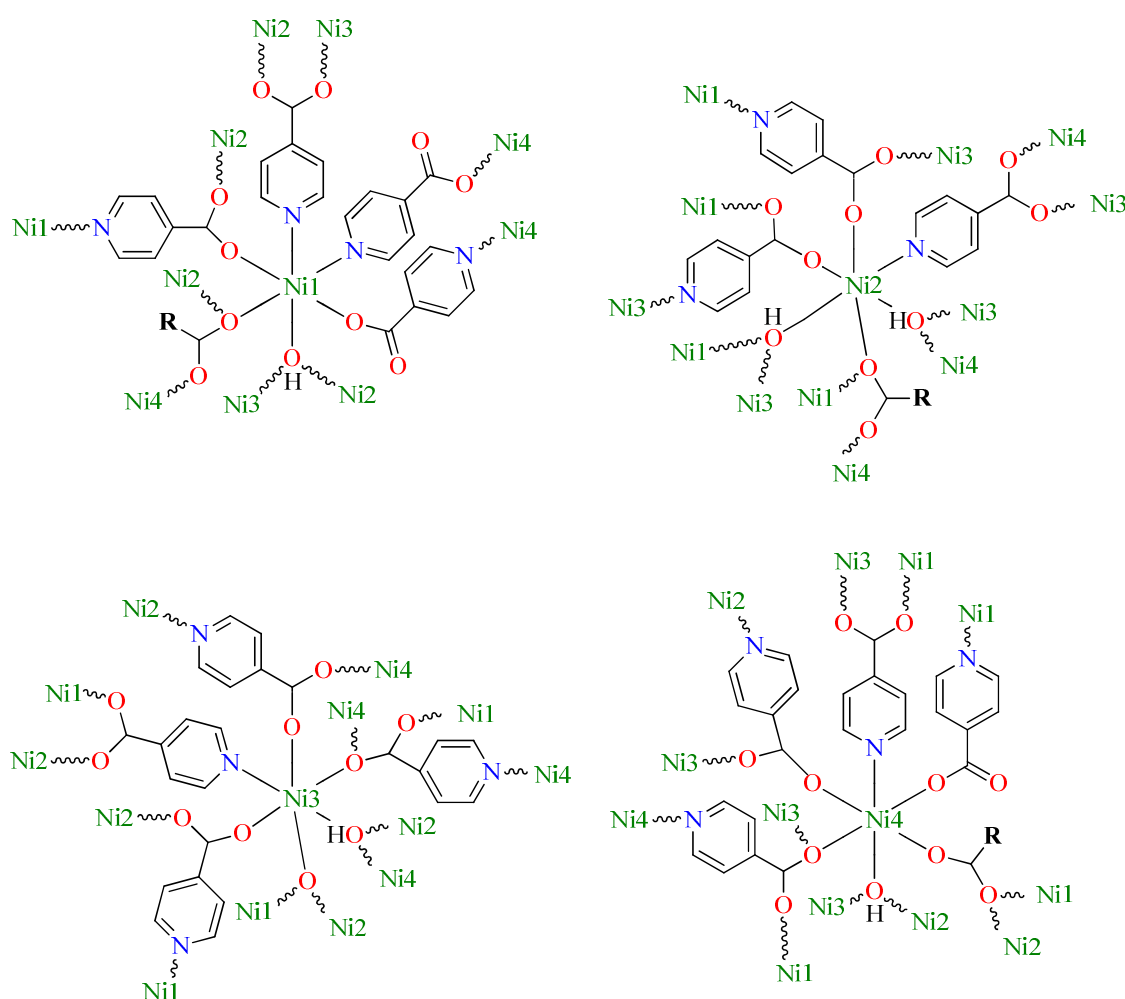


Figura 4.F.7. Entornos de coordinación de los cuatro tipos de átomos de níquel que se encuentran en **24–28**.

Los cinco compuestos con fórmula $[Ni_4(O_2CR)(OH)_2(4-pyc)_5]$ (**24–28**) presentan una estructura tridimensional análoga en la que los átomos de níquel se encuentran coordinados a grupos hidróxido y a dos tipos distintos de ligandos orgánicos

aromáticos: isonicotinato y fenilcarboxilato. Los cuatro centros metálicos presentan un entorno de coordinación octaédrico NiA_6 ($A = O, N$) que se muestran en la figura 4.F.7. El clúster que compone la unidad asimétrica se muestra en la figura 4.F.8.

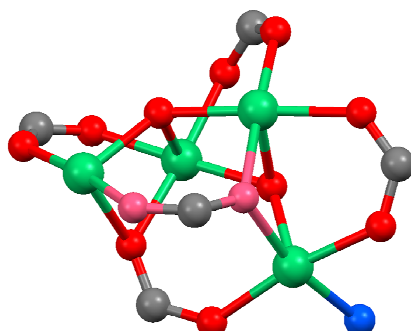


Figura 4.F.8. Vista simplificada de la unidad asimétrica de **24–28**. Los anillos aromáticos se han omitido por claridad y los átomos de oxígeno del ligando fenilcarboxilato se muestran en rosa.

Estos compuestos constituyen una familia de MOF isomorfos formados por una SBU (*Secondary Building Unit*) compuesta por cuatro centros metálicos. Los átomos de níquel de la SBU comparten aristas y cada SBU tiene diez puntos de extensión por los que se enlaza a otras nueve vecinas (figura 4.F.9). La red formada es análoga a la encontrada en el compuesto $[Ni_4(O_2CEt)(OH)_2(4-pyc)_5] \cdot 6EtOH \cdot 2H_2O$ en el que hay un carboxilato alifático (*Chen et al. 2012 a*).

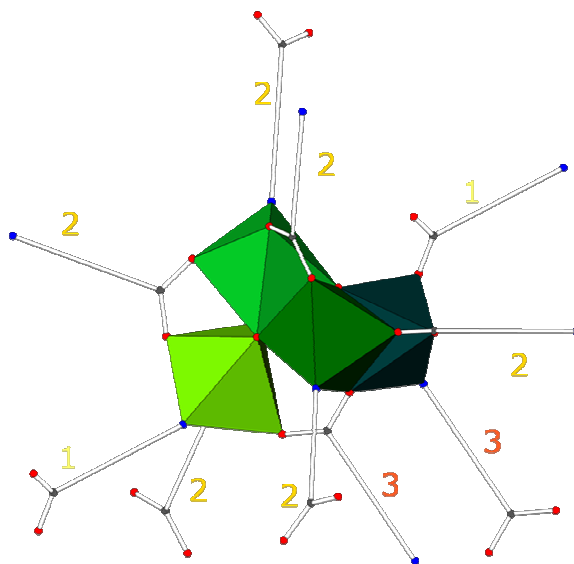


Figura 4.F.9. SBU de **24–28**. Se muestran además los puntos de extensión a través de los que cada SBU se enlaza a agregados metálicos vecinos. Para simplificar, los ligandos isonicotinato se muestran como varillas con átomos de N representados en azul y átomos de O en rojo. Los números representan el modo de coordinación siendo 1: $\mu\text{-}1\kappa N, 2\kappa O$, 2: $\mu_3\text{-}1\kappa N, 2\kappa O, 3\kappa O'$ y 3: $\mu_4\text{-}1\kappa N, 2:3\kappa^2 O, 4\kappa O'$.

El ligando hidróxido (μ_3 -OH) y el ligando tipo fenilcarboxilato (μ_3 -1 κ O,2 κ O,3 κ O') no actúan como conectores entre agregados metálicos ya que se coordinan solo a átomos de níquel de la misma SBU. Esta función es llevada a cabo por los ligandos isonicotinato que presentan tres modos de coordinación diferentes (figura 4.F.7). Las distancias entre cada SBU y las nueve adyacentes a las que se conecta varían desde unos 10.568 a 13.243 Å.

Desde un punto de vista topológico, considerando los agregados tetranucleares de níquel como nodos y los ligandos isonicotinato como conectores, la red subyacente puede ser descrita como una red tridimensional uninodal enea-conectada ($3^9.4^{20}.5^7$) **vna** (figura 4.F.10).

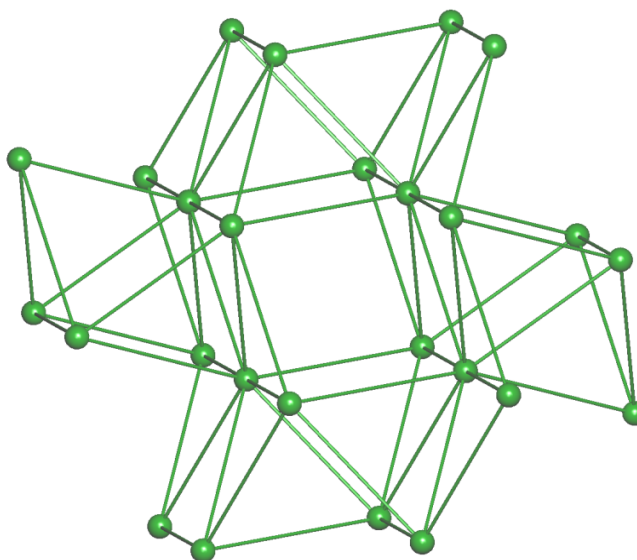


Figura 4.F.10. Red subyacente de **24–28**.

Los compuestos presentan una estructura tridimensional porosa con canales cuadrados y triangulares paralelos al eje *a* (figura 4.F.11). La anchura de los canales es de aproximadamente 1 nm. Los anillos aromáticos de los ligandos fenilcarboxilato se encuentran dentro de los canales cuadrados, con una disposición que varía con el número de sustituyentes metoxi. Estos anillos no están enlazados fuertemente al armazón tridimensional y tienen libertad de giro, lo que produce un elevado grado de desorden en esa zona de la estructura de **24–28**. A diferencia de lo que ocurría en la estructura del MOF **23**, estos compuestos no muestran desorden cabeza-cola en los ligandos isonicotinato ditópicos con modo de coordinación, μ -1 κ N,2 κ O. Es interesante

destacar que, curiosamente, la orientación de este ligando en **25** es opuesta con respecto al resto de miembros de la serie.

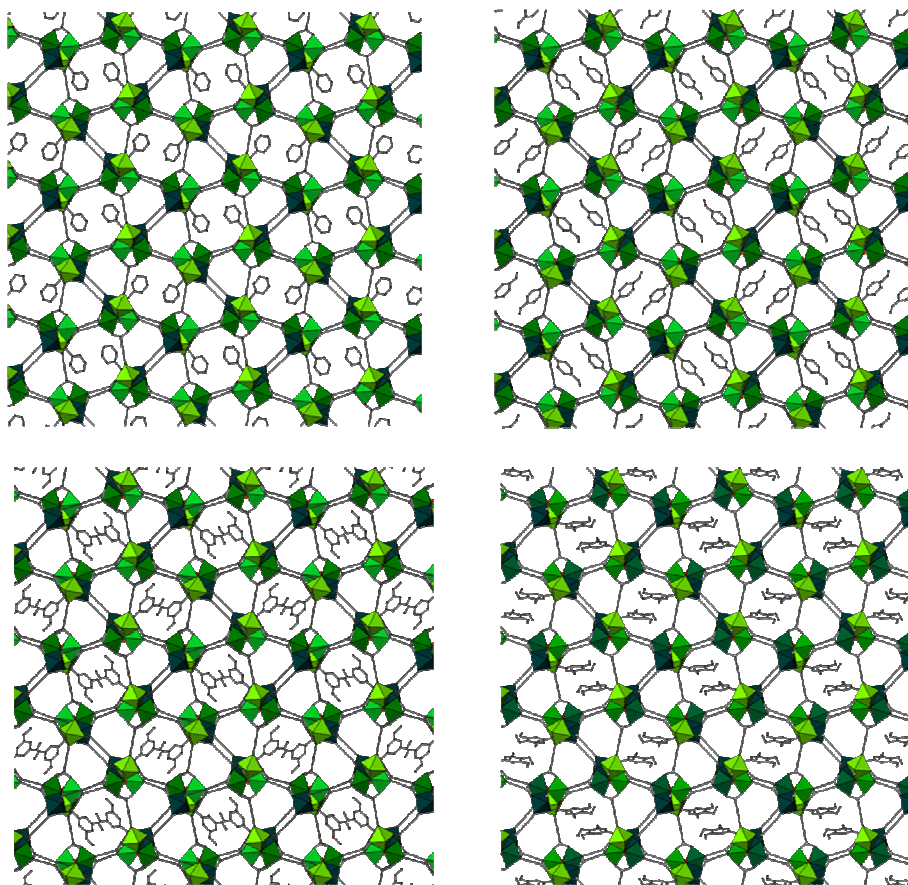


Figura 4.F.11. Vista simplificada a lo largo del eje *a* de los canales presentes en la estructura de **24** (arriba, izquierda), **25** (arriba, derecha), **27** (abajo, izquierda) y **28** (abajo, derecha).

El número y la posición de los sustituyentes presentes en el ligando fenilcarboxilato no juega un papel crucial en los parámetros de red de los compuestos, debido a que los canales de la estructura porosa son lo suficientemente grandes como para alojar sin problemas estos sustituyentes. Sin embargo, existe un pequeño incremento en el volumen de la celdilla unidad en algunos casos, en los que parece más importante el efecto de los sustituyentes en posición *para* que el incremento en el número de grupos metoxi.

Por otro lado, la presencia de un grupo de suficiente tamaño enlazado al carboxilato parece ser un requisito fundamental para la formación de este tipo estructural. Esta parte de la estructura, que no desempeña ningún papel en la conectividad de las SBU, parece ejercer un efecto importante en la formación de los canales de mayor sección y contribuir a la estabilidad de la estructura tras el proceso de desolvatación. De hecho, se ha encontrado previamente el mismo tipo estructural en un

MOF que contiene el carboxilato alifático $EtCO_2^-$ (Chen *et al.* 2012 a) y, aunque se han llevado a cabo numerosos intentos, no se ha podido sintetizar el compuesto análogo con un ligando más pequeño como el $MeCO_2^-$.

El tamaño y la forma de los sustituyentes estudiados no parecen tener un efecto crucial en las dimensiones de los canales. Es probable que, en el proceso de formación de la estructura de los compuestos, se establezcan entre estos sustituyentes y las moléculas de disolvente interacciones débiles que de alguna manera impulsen la formación de los canales en la estructura. Una vez obtenida, las moléculas de disolvente se pueden eliminar de los canales, dejándolos libres para acomodar otras moléculas como N_2 o H_2 .

5. Difracción de rayos X de polvo

La pureza de los compuestos obtenidos se ha examinado también por difracción de rayos X de polvo (figuras 4.F.12–4.F.16). Las medidas se han llevado a cabo tras realizar los estudios de adsorción de nitrógeno para probar que la retirada de las moléculas de disolvente de la red y su sustitución por N_2 no afecta a su estabilidad.

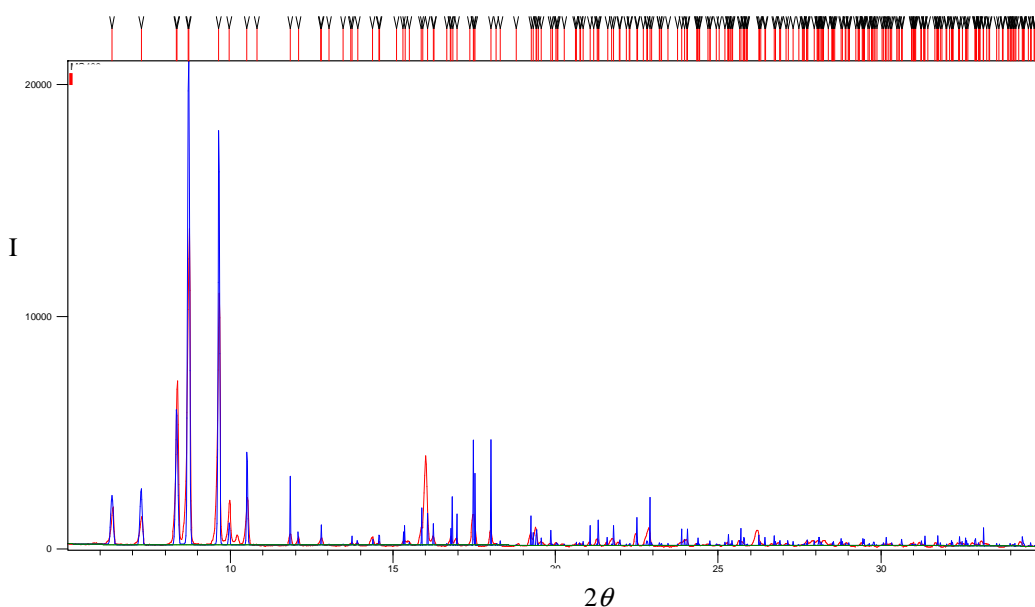


Figura 4.F.12. Refinamiento Rietveld de **24**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

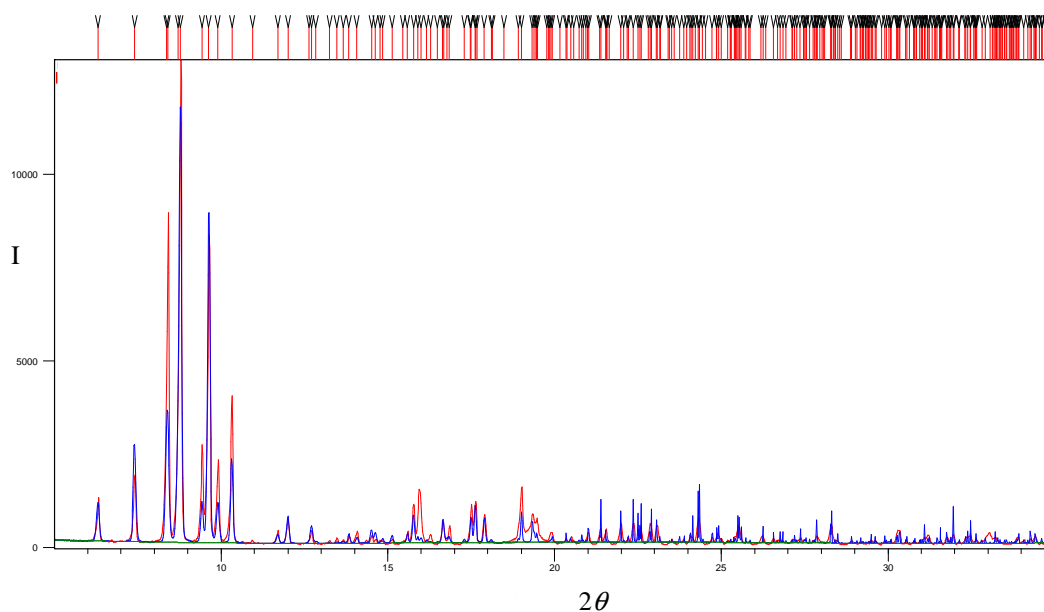


Figura 4.F.13. Refinamiento Rietveld de **25**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

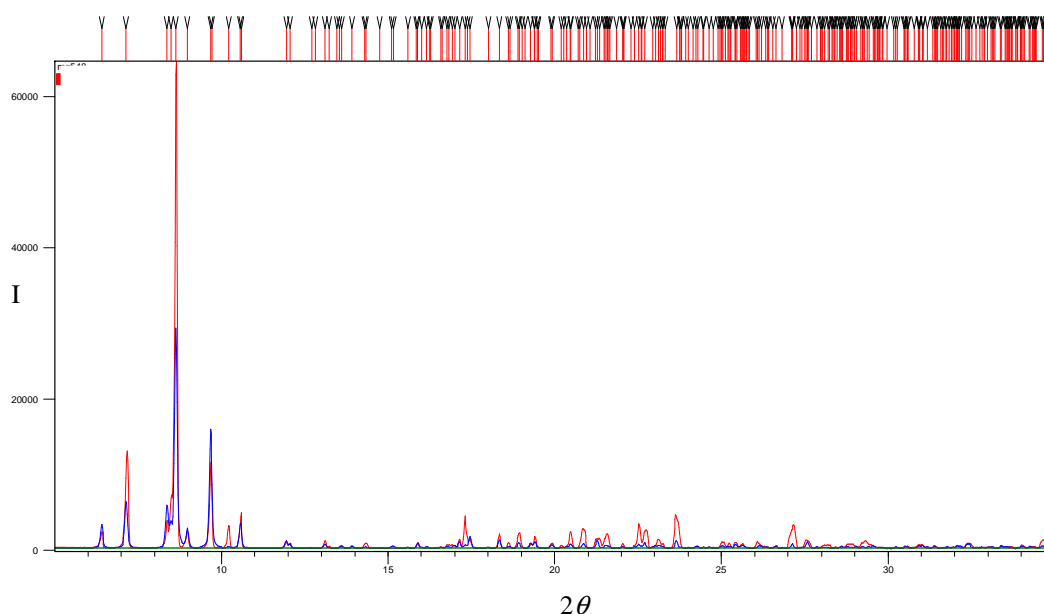


Figura 4.F.14. Refinamiento Rietveld de **26**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

Una vez realizadas las medidas de adsorción, las muestras se conservaron en una estufa a 100 °C hasta que se midieron los difractogramas, que no pudieron realizarse en condiciones totalmente anhidras. A pesar de las precauciones tomadas, en las figuras 4.F.12–4.F.16 se observa alguna pequeña discrepancia entre el difractograma experimental y el simulado a partir de los datos de rayos X de monocristal. Esto puede

deberse a que algunas moléculas de agua se han adsorbido en los canales durante el proceso de medida y/o a variaciones muy pequeñas en el armazón tridimensional tras los procesos de adsorción y desorción.

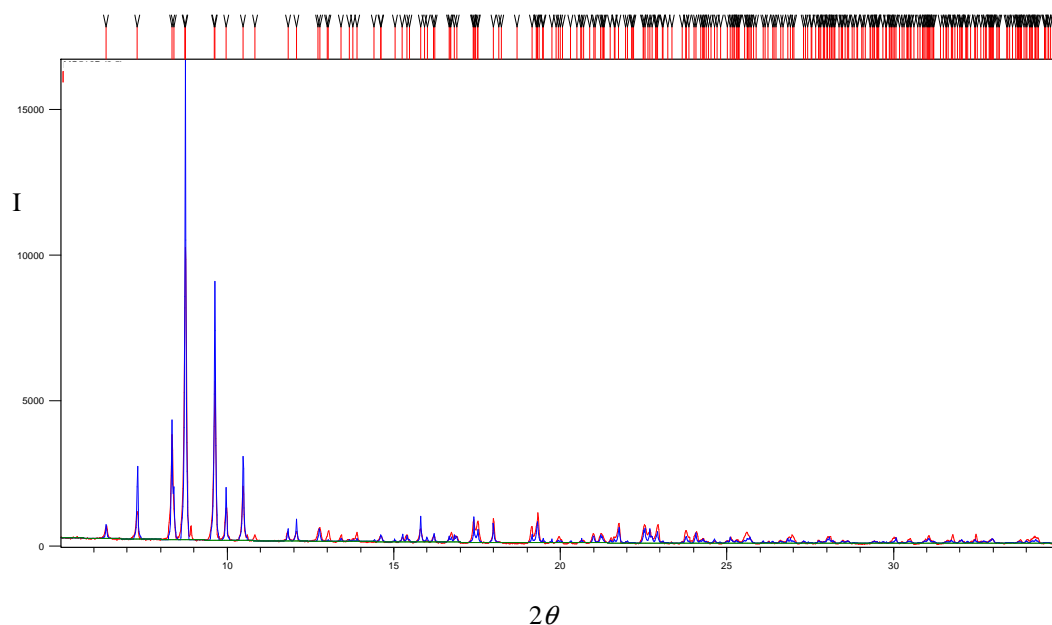


Figura 4.F.15. Refinamiento Rietveld de **27**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

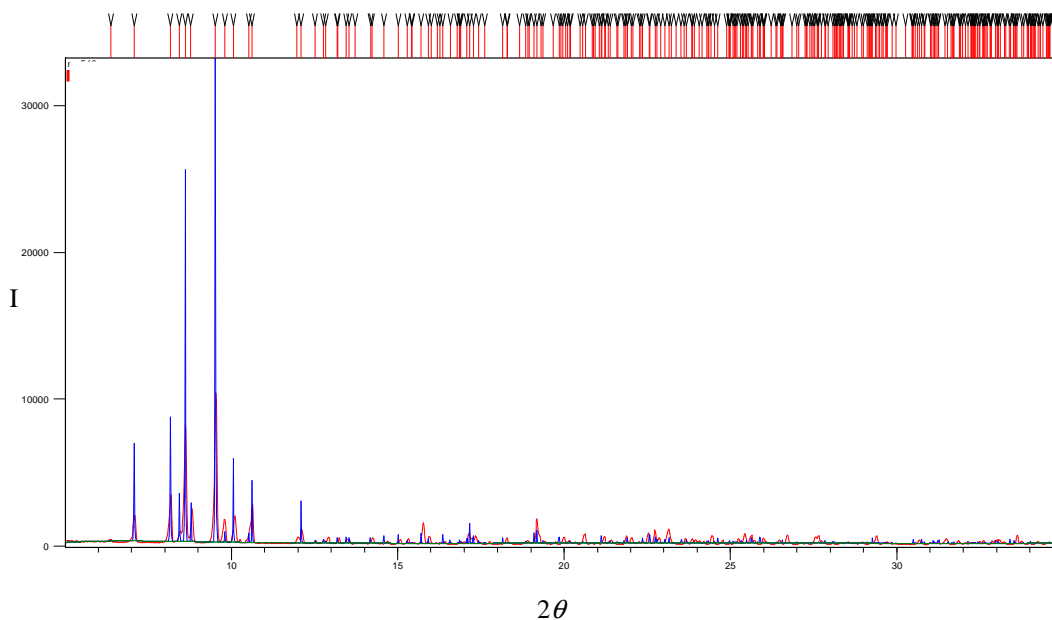


Figura 4.F.16. Refinamiento Rietveld de **28**. En rojo aparece el difractograma experimental y en azul el calculado.

6. Magnetismo

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en muestras policristalinas obtenidas a partir de monocristales machacados de los compuestos. La masa molar tenida en cuenta en los cálculos considera las moléculas de disolvente alojadas en los canales, que se han determinado por análisis elemental y termogravimétrico.

Las representaciones de las variaciones del momento magnético y de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, a 0.5 T, se muestran en las figuras 4.F.17 y 4.F.18, respectivamente. Los momentos magnéticos a temperatura ambiente de **24–28** son 6.21, 6.20, 5.69, 5.86 y 6.35 μ_B , respectivamente. Estos valores son próximos a los esperados para un sistema compuesto por cuatro átomos de níquel(II) magnéticamente independientes. La representación del momento magnético frente a la temperatura muestra una caída continua del momento cuando la temperatura disminuye, que es especialmente acusada por debajo de unos 75 K. Esto indica la existencia predominante de interacciones antiferromagnéticas en los compuestos (figura 4.F.17).

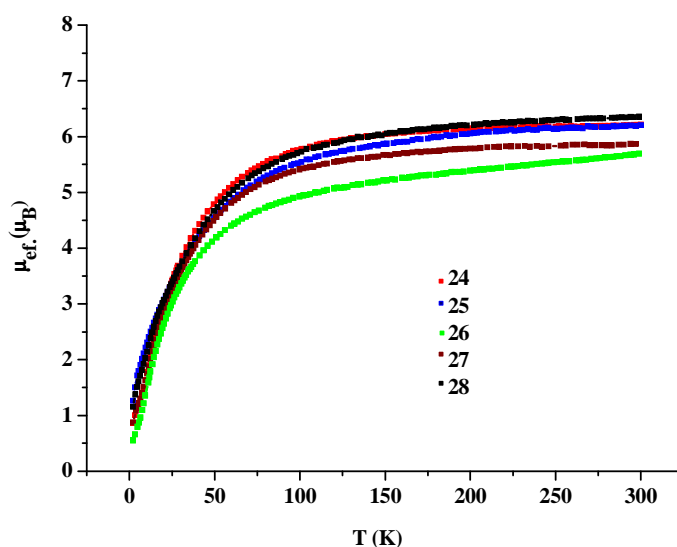


Figura 4.F.17. Variación del momento magnético frente a la temperatura, medida a 0.5 T, de **24–28**.

Las curvas de susceptibilidad magnética (figura 4.F.18) permiten observar una mayor diferencia en las propiedades magnéticas de la que se aprecia en la representación del momento magnético. La susceptibilidad magnética de **24**, **26** y **27** muestra un continuo incremento cuando la temperatura disminuye hasta que se alcanza un máximo a unos 35 K. A partir de este punto la susceptibilidad decrece hasta unos 5–6 K y, a continuación, vuelve a aumentar. En cambio, el máximo en las medidas de

28 se encuentra a 17 K, aunque a 35 K se observa un hombro. La curva de susceptibilidad magnética de **25** no muestra ningún máximo pero sí dos hombros a 17 y 35 K.

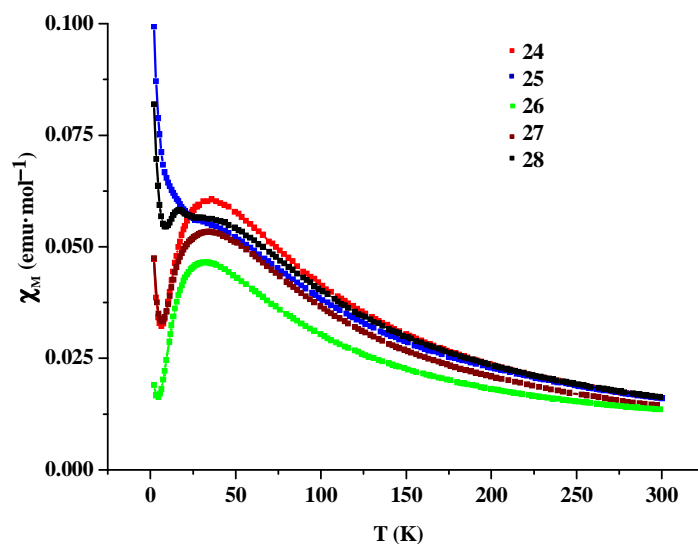


Figura 4.F.18. Variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, medida a 0.5 T, de **24–28**.

Las medidas de magnetización frente al campo aplicado a 2 K (figuras 4.F.19–4.F.21) muestran la existencia de una pequeña histéresis magnética en **25** y **28**.

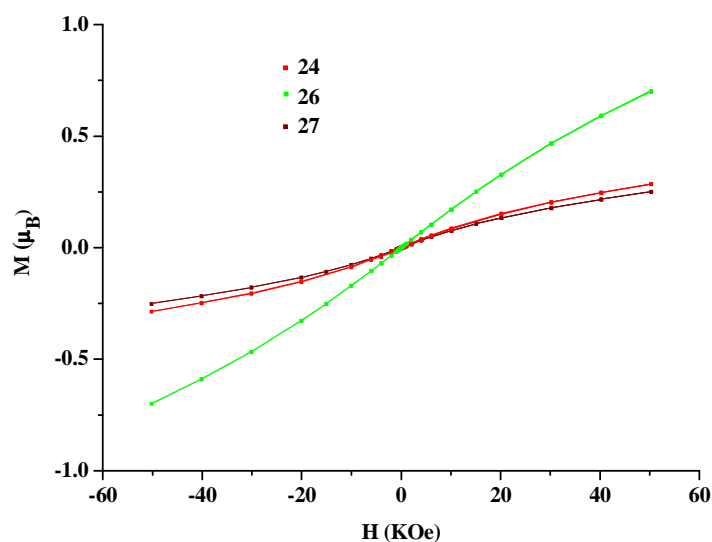


Figura 4.F.19. Variación de la magnetización frente al campo magnético de **24, 26 y 27**.

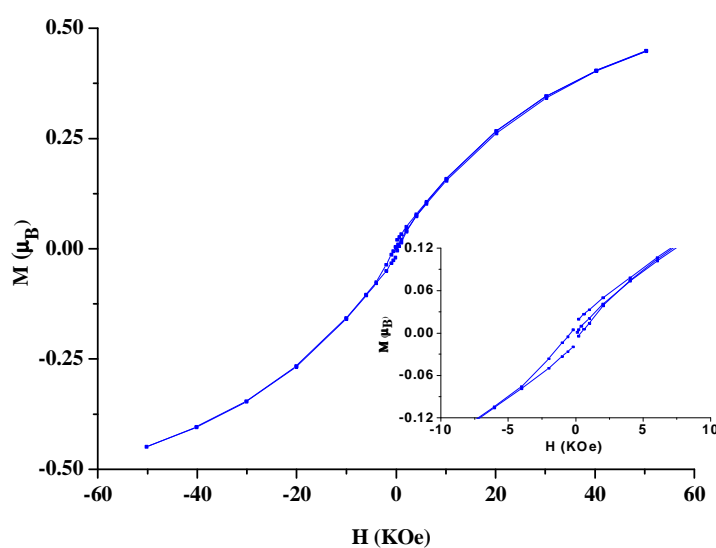


Figura 4.F.20. Variación de la magnetización frente al campo magnético de **25**.

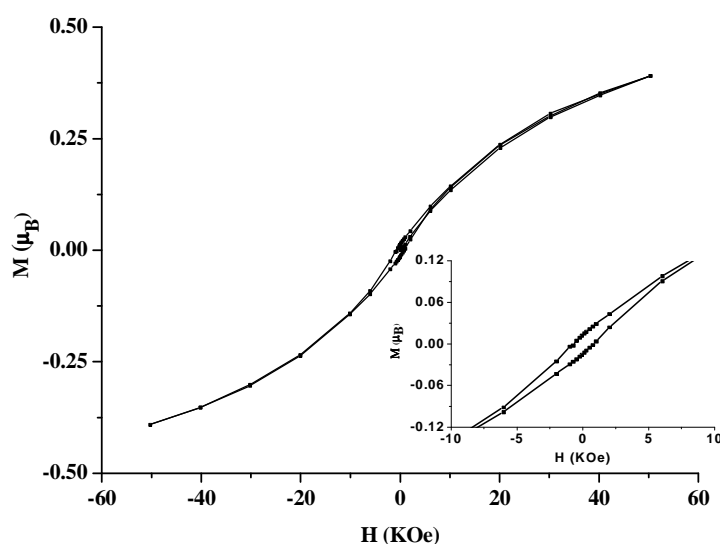


Figura 4.F.21. Variación de la magnetización frente al campo magnético de **28**.

Para profundizar en el estudio de las propiedades magnéticas, se realizaron las medidas de magnetización frente a la temperatura a un campo aplicado más bajo (0.01 T). La representación del momento magnético frente a la temperatura de **24** tiene una forma muy similar a la obtenida a 0.5 T, pero las representaciones de **25–28** son diferentes (figura 4.F.22). Las representaciones del momento magnético frente a la temperatura muestran un máximo a 13–14 K en **25** y **28** y un hombro en **26** y **27**. En la medida de **25** se puede observar también un segundo máximo a 6 K. Estos dos tipos de comportamiento son muy parecidos a los de $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CET})(\text{OH})_2(4\text{-pyc})_5] \cdot 6\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$[Co_4(EtOH)(OH)_2(OH_2)(4-pyc)_5](NO_3) \cdot 2EtOH \cdot 4H_2O$, y al del compuesto de tricobalto MCF-39, en los que los autores proponen la existencia de vidrios de espín (*Chen et al. 2012 a y b*).

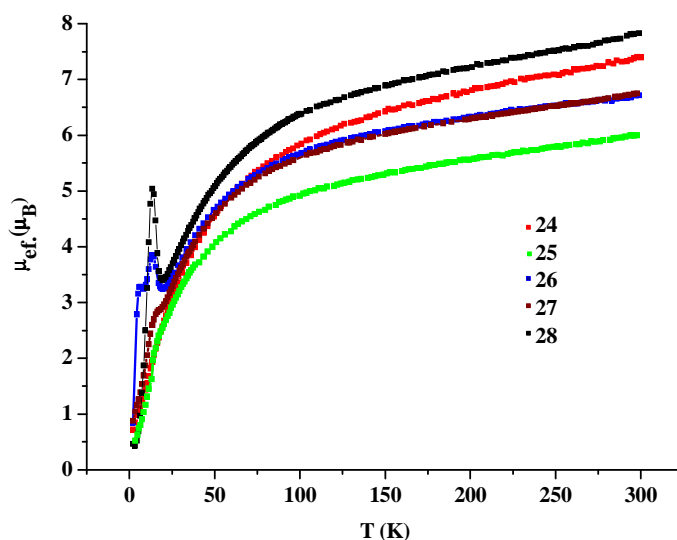


Figura 4.F.22. Variación del momento magnético frente a la temperatura, medida a 0.01 T, de **24–28**.

La representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura de **24** tiene una forma muy similar a la obtenida a 0.5 T pero las representaciones para **25–28** son diferentes. En estas últimas se puede observar un máximo a 12–14 K y un segundo máximo a 5 K en el caso del compuesto **25** (figura 4.F.23).

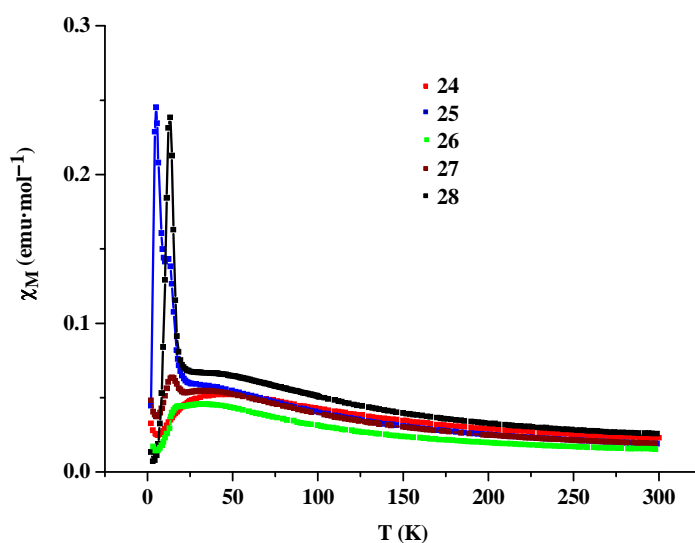


Figura 4.F.23. Variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, medida a 0.01 T, de **24–28**.

Para buscar evidencias de una transición de fase magnética se realizó la comparación de las medidas de magnetización de enfriamiento con campo magnético aplicado (FC, *field cooling*) y de enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC, *zero field cooling*). Las medidas de **25–28** muestran una clara divergencia entre ambas susceptibilidades, así como una temperatura de irreversibilidad de 14–18 K, confirmando la existencia de una componente ferromagnética (figura 4.F.24).

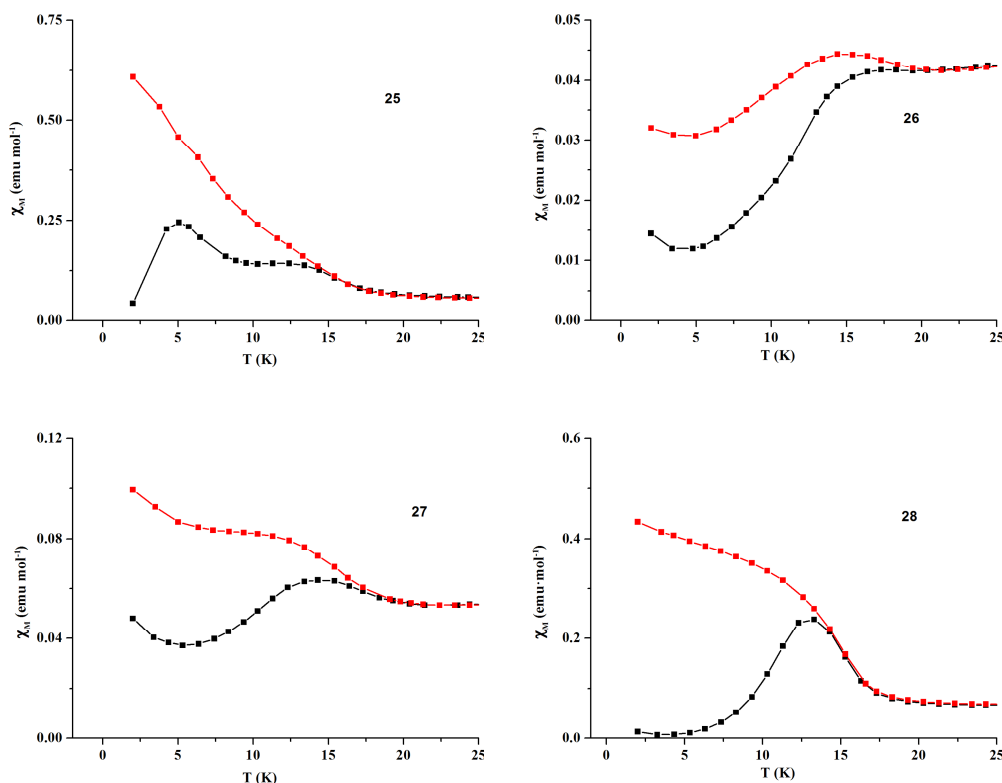


Figura 4.F.24. Medidas de FC (rojo) y ZFC (negro) de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, a 0.01 T, de **25–28**.

Las medidas de la susceptibilidad magnética a frecuencia variable de **25** y **28** muestran una dependencia clara de la temperatura de los máximos, observados en torno a 14 K, tanto en las curvas que representan la parte real de la susceptibilidad (χ_M') como en las que se representa la parte imaginaria (χ_M'') (figuras 4.F.25 y 4.F.26). Esta dependencia se puede cuantificar con el parámetro ϕ (ecuación 1.9, véase el anexo B). Los valores de ϕ obtenidos son 0.014 para **25** y 0.07 para **28**. Estos valores son típicos de materiales con comportamiento de vidrio de espín. Así, se descarta la existencia de otros fenómenos magnéticos como el superparamagnetismo, observado en los SCM (*Single Chain Magnets*), que presenta valores mayores de ϕ (Mydosh, 1993).

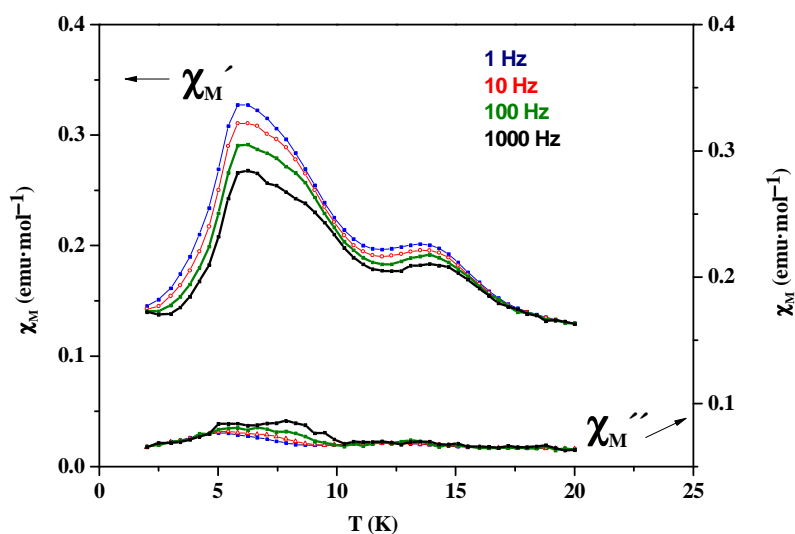


Figura 4.F.25. Variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura a frecuencia variable de 25.

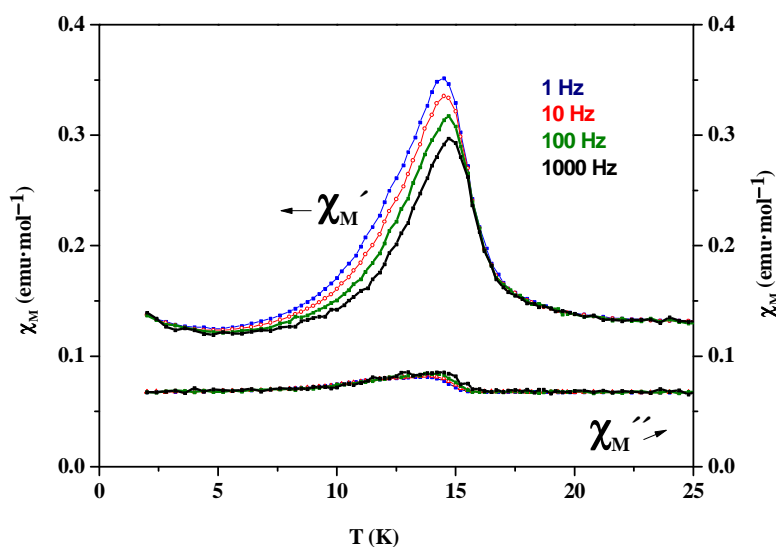


Figura 4.F.26. Variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura a frecuencia variable de 28.

En resumen, en la familia de compuestos $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH})_2(4\text{-pyc})_5]$ (**24–28**) se puede observar una variación gradual de las propiedades magnéticas en la serie con orden **24**, **26**, **27**, **25** y **28**. Se han analizado cuidadosamente las diferencias encontradas en los parámetros de celdilla y en las distancias Ni-Ni de distintos agregados metálicos y no se ha encontrado ninguna correlación entre ellas y la variación observada en las propiedades magnéticas. Por lo tanto, el número y la disposición de los grupos metoxi en el anillo aromático de los ligandos benzoato debe causar la variación observada. Un

pequeño incremento en la basicidad de estos ligandos puede ser responsable de la presencia de unas mayores interacciones ferromagnéticas. Esta basicidad depende de la densidad electrónica en el C_{ipso} del ligando fenilcarboxilato y del ángulo diedro entre el anillo y el plano formado por el grupo CO_2 . En este sentido, cabe destacar que el anillo aromático del ligando fenilcarboxilato de **24** ($RCO_2^- = bz$) no está activado y por tanto es el ligando menos básico en esta serie. El compuesto **26** ($RCO_2^- = 2,6-dmb$) tiene el C_{ipso} más activado pero el ángulo diedro es muy grande (54.92°) lo que apenas permite la comunicación entre el anillo aromático y el grupo carboxilato. El compuesto **27** ($RCO_2^- = 3,5-dmb$) no tiene activado el C_{ipso} pero el anillo está bastante activado. Por último, **25** ($RCO_2^- = 4-mb$) y **28** ($RCO_2^- = 3,4,5-tmb$) tienen los C_{ipso} activados y ángulos diedros bajos. En consecuencia la variación de la basicidad del ligando fenilcarboxilato está de acuerdo con las variaciones de las propiedades magnéticas en esta serie de compuestos.

7. Adsorción de nitrógeno

Las medidas de adsorción de nitrógeno con las que se han caracterizado texturalmente **24–28** se han realizado sobre monocristales molidos de los compuestos.

Antes de realizar las medidas, las muestras se sometieron a un proceso de degasificación a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Las medidas de adsorción de nitrógeno realizadas a 77 K han dado lugar, como era de esperar debido a la naturaleza microporosa de los sólidos (véase la sección estructural), a isothermas de tipo I en todos los casos. La adsorción de nitrógeno aumenta muy rápidamente a bajas presiones para alcanzar unos valores de 137 (**24**), 127 (**25**), 124 (**26**), 110 (**27**) y 101 (**28**) $\text{cm}^3(\text{SPT})\cdot\text{g}^{-1}$ con una relación p/p° de 0.1 . A presiones superiores se puede observar una meseta en la que la adsorción no se incrementa de manera significativa (figura 4.F.27). La pequeña histéresis observada en las curvas se puede atribuir a la existencia de estrechamientos en los canales, que hacen que la adsorción y la desorción no se lleven a cabo exactamente de la misma manera.

Los valores de área BET (S_{BET}) y de Langmuir (S_{Langmuir}) calculados a través del ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 1.10 y 1.12 (anexo B) se muestran en la tabla 4.F.3. Los valores de ambos parámetros concuerdan muy bien, lo que indica que se adsorbe una sola capa de moléculas de nitrógeno sobre la superficie. La tabla 4.F.3 también recoge los volúmenes adsorbidos en microporos (V_{mp}) y los diámetros de

poro (D_{mp}) obtenidos de la distribución de tamaño de microporos con el método de Horvath-Kawazoe, asumiendo la existencia de poros cilíndricos (Rege y Yang, 2000). Como se puede observar en la figura 4.F.28 y en la tabla 4.F.3, las distribuciones de tamaño de poro muestran dos máximos (D_{mp}) en torno a 0.80 nm en todos los casos. Este valor señala que solo una capa de moléculas de nitrógeno se puede acumular en la pared de los canales (diámetro de la molécula de $N_2 = 0.35$ nm).

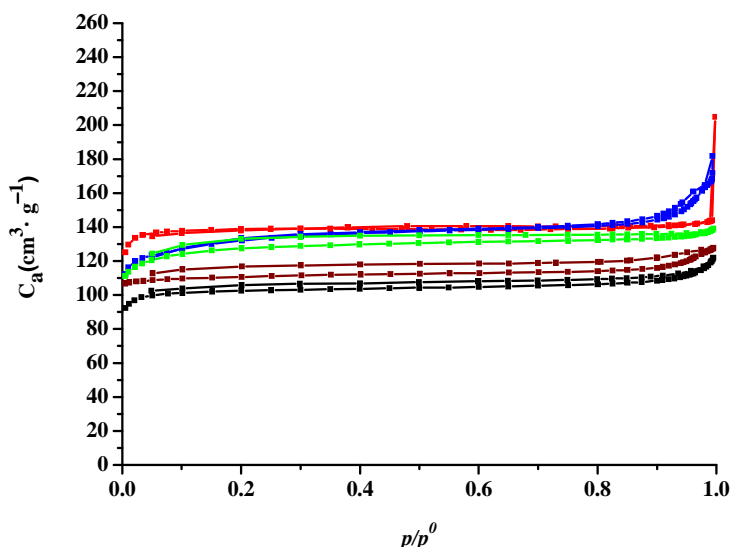


Figura 4.F.27. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de **24** (rojo), **25** (azul), **26** (verde), **27** (marrón), **28** (negro).

Tabla 4.F.3. Parámetros texturales de **24–28**.

	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{Langmuir}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{mp} (nm)	V_{mp} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mp}^{cryP} ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^a	V_{mp}^{cryM} ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^b
24	488	491	0.80 0.82	0.18	0.26	0.20
25	487	467	0.78 0.82	0.19	0.26	0.21
26	477	490	0.80 0.81	0.18	0.22	0.17
27	390	393	0.82 0.83	0.14	0.19	0.13
28	382	373	0.78 0.80	0.13	0.20	0.14

^aCalculado usando PLATON (Spek, 2001). ^bCalculado usando Mercury Voids (radio = 1.7 Å, opción superficie de contacto) (Mercury, 2013).

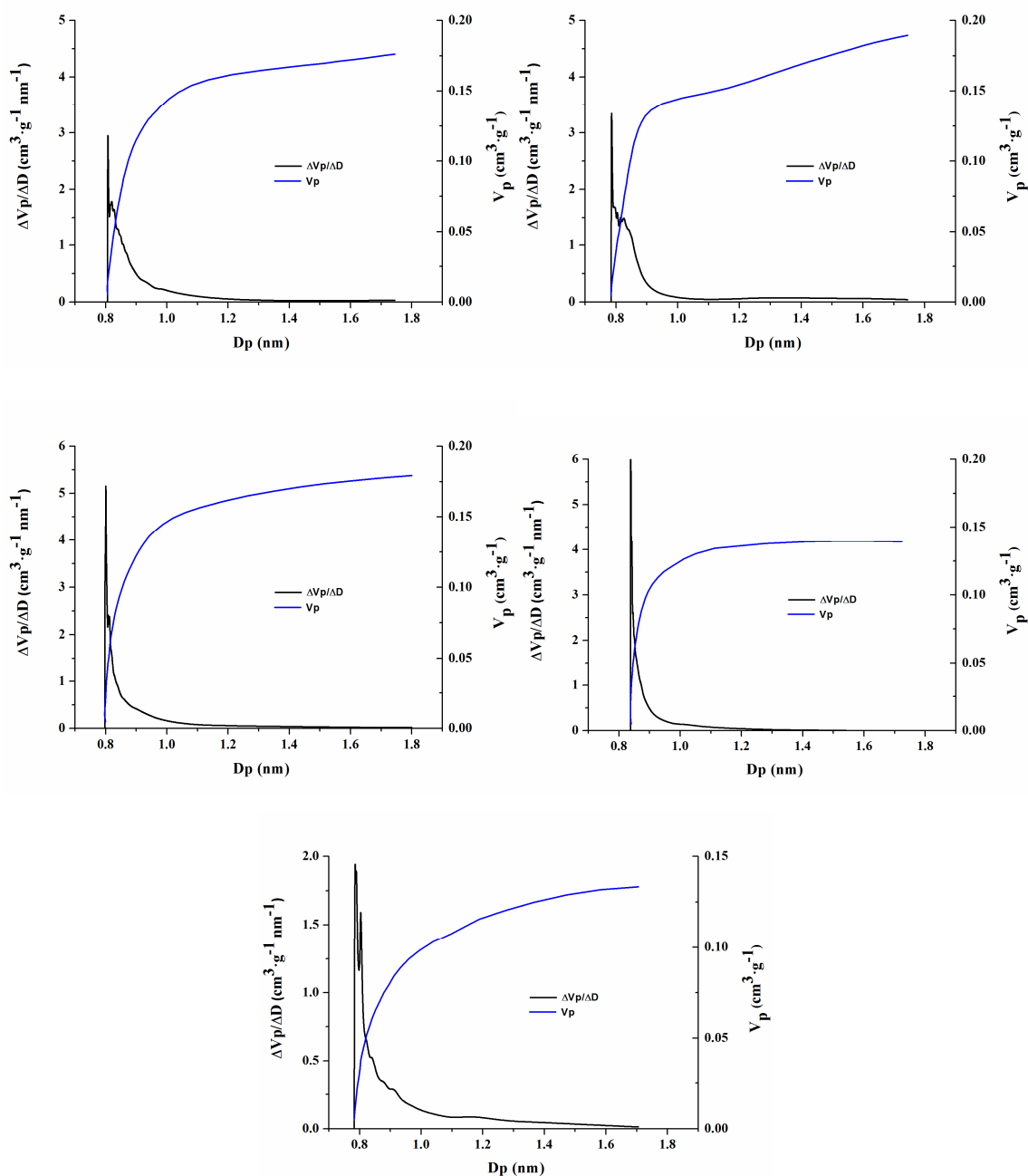


Figura 4.F.28. Volumen correspondiente a microporos (V_{mp}) y distribución de tamaños en el rango de los microporos ($\Delta V_{mp}/\Delta D \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$) de **24** (arriba, izquierda), **25** (arriba, derecha), **26** (centro, izquierda), **27** (centro derecha) y **28** (abajo).

Los datos teóricos de volumen adsorbidos en los microporos se han calculado usando los programas Mercury Voids (V_{mp}^{cryM}) (Mercury, 2013) y PLATON (V_{mp}^{cryP}) (Spek, 2001) y, como se puede observar en la tabla 4.F.3, los valores estimados con Mercury Voids son muy próximos a los valores experimentales. Los valores estimados

con PLATON son superiores a los valores experimentales ya que con este programa se calcula la totalidad de volumen libre y no el volumen accesible, como se hace con Mercury Voids.

Como ya se ha comentado anteriormente, las muestras fueron desgasificadas a 150 °C. Esto fue así porque el calentamiento a temperaturas superiores conduce a la obtención de una isoterma con una forma diferente a la esperada para un sólido microporoso. Así, la adsorción a presiones relativas superiores a 0.1 se ve incrementada y aparece una histéresis muy significativa. Esto indica que la estructura porosa de los compuestos se ve afectada y que probablemente aparezcan algunos canales más grandes, en el rango de los mesoporos. Para ilustrar este hecho, se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de **24** desgasificado a 150 y a 250 °C en la figura 4.F.29.

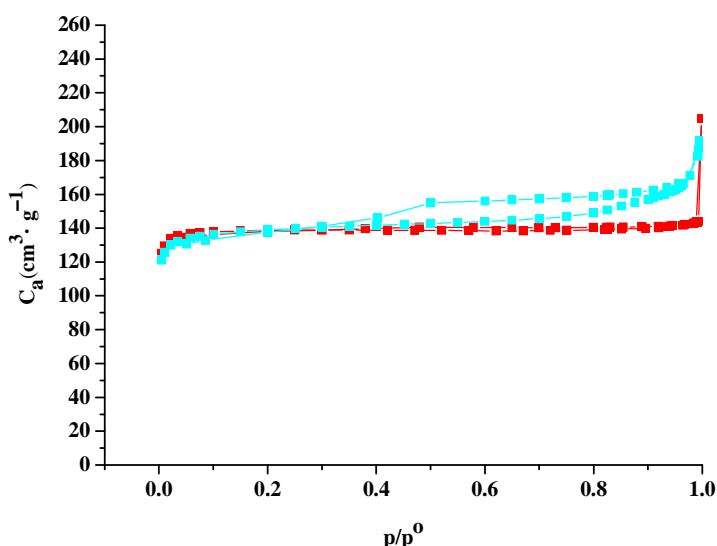


Figura 4.F.29. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de **24** desgasificado a 150 °C (rojo) y a 250 °C (azul).

El número y la posición de los grupos metoxi de los ligandos fenilcarboxilato, localizados en el interior de los canales, afecta claramente a la capacidad de adsorción de los compuestos. El área superficial y los volúmenes de microporos de los complejos con ninguno o uno de estos grupos (**24** y **25**) son significativamente mayores que en el complejo con tres de estos sustituyentes (**28**). Por otro lado, los complejos que tienen un ligando fenilcarboxilato disustituido muestran distinta capacidad de adsorción en función de la posición de los grupos -OMe. Así, la disustitución en *orto* de los ligandos

fenilcarboxilato de **26** no interfiere en la adsorción de nitrógeno y este compuesto muestra unas propiedades texturales similares a las de **24** y **25**. Sin embargo, la disustitución en *meta* sí que parece entorpecer la entrada de nitrógeno, ya que el complejo **27** muestra valores de área superficial y volumen de microporos significativamente menores que los de **26** y muy similares a los de **28**.

Aunque los valores de área BET y Langmuir encontrados en **24–28** no son especialmente grandes ($373\text{--}491\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), estos valores son interesantes si se tiene en cuenta su posible aplicación como imanes porosos, ya que combinar porosidad y orden magnético es un reto considerable. En este sentido, cabe destacar que las áreas superficiales de **24–28** son del mismo orden que las que muestran algunos de los imanes porosos encontrados hasta el momento (*Kaye et al. 2008*).

5. CONCLUSIONES

Conclusiones relativas a la síntesis, reactividad y estructura

1. La utilización de distintas estrategias sintéticas permite obtener diferentes ordenamientos moleculares usando 9-atc y otros ligandos auxiliares. Así, los compuestos mononucleares *trans,trans,trans*-[Ni(9-atc)₂(OH₂)₂L₂] [L = py (**2**) y 4-cpy (**3**)] se pueden obtener por reacción a temperatura ambiente de Ni(9-atc)₂·2H₂O·EtOH (**1a**) con el ligando *N*-dador correspondiente. Estos compuestos se dimerizan en diclorometano para formar especies dinucleares de fórmula [Ni₂(9-atc)₄(OH₂)L₄] [L = py (**4**) y 4-cpy (**5**)] con tres ligandos puente. Sin embargo, la síntesis solvotermal permite obtener el compuesto [Ni₂(9-atc)₄(py)₂] (**6**) con estructura tipo farol o *paddlewheel*.

2. El uso de diferentes ligandos carboxilato y bipyridina permite preparar polímeros monodimensionales de fórmula [Ni(O₂CR)₂(N–N)_x] con distintos ordenamientos utilizando las mismas condiciones solvotermales. Se han obtenido cadenas lineales tipo *paddlewheel* [Ni₂(O₂CR)₄(4,4'-bpy)] (x = 0.5) con los ligandos carboxilato 3,4,5-tmb (**7**) y 2-ntc (**8**), cadenas en zigzag en los compuestos de fórmula [Ni(9-atc)₂(4,4'-bpy)] (**9**) y [Ni(3,4,5-tmb)₂(*t*-bpee)] (**10**) (x = 1) y cadenas lineales en forma de escalera en el compuesto [Ni₂(2-ntb)₄(*t*-bpee)] (**11**) (x = 0.5).

3. El empleo de ligandos carboxilato y piridina rígidos en condiciones solvotermales, favorece la formación de estructuras tipo *paddlewheel* tanto en especies moleculares (**6**) como en polímeros monodimensionales (**7** y **8**). En especies polímeras, con el ligando 4,4'-bpy como conector, la estabilidad de la unidad *paddlewheel* disminuye cuando el número de anillos aromáticos presentes en el grupo carboxilato aumenta.

4. La sustitución del ligando diamina en el polímero bidimensional de fórmula [NiCl₂(4,4'-bpy)] (**14**) por un ligando más corto como pyz (**13**), o más largo como *t*-apy (**15**), *t*-bpee (**16**), o bpe (**17**), no afecta a la disposición de los ligandos en la estructura.

5. Los estudios de reactividad realizados sobre los compuestos con fórmula [Ni(4-pyc)₂(OH₂)_x] (**21–23**) demuestran que se interconvierten entre ellos. Además, a pesar de las dificultades, se ha demostrado que es posible preparar y caracterizar distintos MOF isómeros, tanto de armazón (**22a** y **22b**) como de interpenetración (**22b** y **22c**).

Conclusiones relativas a las propiedades

6. Los estudios magnéticos llevados a cabo en los compuestos *paddlewheel* $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$ confirman que en este tipo de estructura tienen lugar interacciones antiferromagnéticas muy intensas incluso por encima de la temperatura ambiente. Además, se ha demostrado que este acoplamiento se produce fundamentalmente dentro de la unidad dimetálica, ya que el comportamiento magnético del compuesto molecular **6** y del compuesto polímero **7** es básicamente el mismo.

7. Las densidades de espín en **7** se encuentran principalmente localizadas en los átomos de níquel que están acoplados antiferromagnéticamente según los cálculos teóricos llevados a cabo utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el modelo de simetría rota (BS). Este acoplamiento hace más estable el sistema ya que la energía de esta configuración es menor que la del estado de alto espín.

8. La existencia de interacciones ferromagnéticas a través de enlaces de hidrógeno en el polímero monodimensional $[\text{Ni}(\text{tp})(\text{OH}_2)_4]$ (**12**) pone de manifiesto que variaciones sutiles en la disposición relativa de los enlaces de hidrógeno a largo alcance pueden afectar considerablemente al comportamiento magnético.

9. Las propiedades magnéticas en la familia de polímeros bidimensionales $[\text{NiCl}_2(\text{N}-\text{N})]$ pueden ser moduladas por la elección de un ligando N–N adecuado. Los estudios magnéticos realizados confirman la existencia de transiciones metamagnéticas en todos ellos. El estado fundamental es antiferromagnético a campos magnéticos bajos y ferromagnético a campos mayores. Las interacciones ferromagnéticas tienen lugar a lo largo de las cadenas $[\text{NiCl}_2]$ y el antiferromagnetismo se genera por interacciones a través del espacio entre átomos de níquel de láminas vecinas. Así, cuanto más largo es el ligando N–N, más larga es la distancia interlaminar entre cadenas $[\text{NiCl}_2]$ y más intenso el ferromagnetismo.

10. El estudio de las propiedades magnéticas y de adsorción de gases en los MOF de fórmula $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH})_2(4\text{-pyc})_5]$ (**24–28**) ($\text{RCO}_2^- = \text{bz}, 4\text{-mb}, 2,6\text{-dmb}, 3,5\text{-dmb}$ y $3,4,5\text{-tmb}$) muestra que es posible preparar con ligandos sencillos compuestos porosos en los que existen interacciones ferromagnéticas.

11. La capacidad de adsorción de nitrógeno y las propiedades magnéticas en los MOF **24–28** se pueden modular variando el número y la posición de los grupos metoxi en los ligandos fenilcarboxilato. La adsorción de nitrógeno depende principalmente de

efectos estéricos mientras que las propiedades magnéticas dependen fundamentalmente de efectos electrónicos.

6. BIBLIOGRAFÍA

-
- Alexandrov, E. V.; Blatov, V. A.; Kochetkov, A. V.; Proserpio, D. M. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3947.
 - Al-Kaysi, R. O.; Müller, A. M.; Bardeen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15938.
 - Allen, F. H. *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.
 - Amo-Ochoa, P.; Welte, L.; González-Prieto, R.; Sanz-Miguel, P. J.; Gómez-García, C. J.; Mateo-Martí, E.; Delgado, S.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3262.
 - Ardon, M.; Bino, A.; Michelsen, K.; Pedersen, E.; Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4147.
 - Ardon, M.; Bino, A.; Michelsen, K.; Pedersen, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5855.
 - Arulsamy, N.; Glerup, J.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2066.
 - Bakalbassis, E. G.; Korabik, M.; Michailides, A.; Mrozinski, J.; Raptopoulou, C.; Skoulika, S.; Terzis, A.; Tsaousis, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 850.
 - Barooah, N.; Karmakar, A.; Sarma, R. J.; Baruah, J. B. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 1251.
 - Barral, M. C.; Casanova, D.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Torres, M. R.; Urbanos, F. A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6203.
 - Barral, M. C.; Gallo, T.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Torres, M. R.; Urbanos, F. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3639.
 - Barrios, A. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11751.
 - Batten, S. R.; Harris, A. R. *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m7.
 - Bellito, C.; Dessy, G.; Fares, V. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2815.
 - Benbellat, N.; Gavrilenko, K. S.; Le Gal, Y.; Cador, O.; Golhen, S.; Gouasmia, A.; Fabre, J. M.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10440.
 - Bertrand, J. A.; Black, T. D.; Eller, P. G.; Helm, F. T.; Mahmood, R. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2965.
 - Biradha, K.; Fujita, M. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *41*, 201.
 - Biswas, B.; Pal, A.; Krishna, G. R.; Reddy, C. M.; Tuna, F.; Ghosh, R. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2032.

- Blatov, V. A. *IUCr CompComm Newsletter*, **2006**, 7, 4, (TOPOS está disponible en <http://www.topos.ssu.samara.ru>).
- Bora, S. J.; Das, B. K. *J. Solid State Chem.* **2012**, 192, 93.
- Bossek, U.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1055.
- Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724.
- Brunauer, S; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.
- Cai, C.-X.; Tian, Y.-Q.; Ren, X.-M.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *Trans. Met. Chem.* **2003**, 28, 312.
- Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760.
- Carling, R. L. *Magnetochemistry*, Springer, New York, **1986**.
- Carlsson, H.; Nordlander, E. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, doi:10.1155/2010/364891.
- Carlsson, H.; Haukka, M.; Bousseksou, A.; Latour, J.-M.; Nordlander, E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8252.
- Carlucci, L.; Ciani, G.; García-Ruiz, J. M.; Moret, M.; Proserpio, D. M.; Rizzuto, S. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 5024.
- Carton, A.; Mesbah, A.; Mazet, T.; Porcher, F.; François, M. *Solid State Sci.* **2007**, 9, 465.
- Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Wagner, R.; Khanra, S.; Biswas, B.; Bothe, E.; Bill, E. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9003.
- [Chen et al. 2012 a] Chen, Q.; Xue, W.; Lin, J.-B.; Lin, R.-B.; Zeng, M.-H.; Chen, X.-M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4199.
- [Chen et al. 2012 b] Chen, Q.; Xue, W.; Wang, B.-Y.; Zeng, M.-H.; Chen, X.-M. *CrystEngComm* **2012**, 14, 2009.
- Chen, W.-T.; Fang, X.-N.; Luo, Q.-Y.; Xu, Y.-P.; Duan, Y.-P. *Acta Cryst.* **2007**, C63, m398.

-
- [Chen et al. 2006 a] Chen, J.; Ohba, M.; Zhao, D.; Kaneko, W.; Kitagawa, S. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 664.
 - [Chen et al. 2006 b] Chen, W. T.; Wang, M.-S.; Liu, X.; Guo, G.-C.; Huang, J.-S. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2289.
 - Chen, C.-T.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293.
 - Cheng, L. S.; Yang, R. T. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 2599.
 - Choi, K.-Y. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2010**, *20*, 867.
 - Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* **2009**, *461*, 246.
 - Choi, E. Y.; Kwon, Y.-U. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 538.
 - Choi, E. Y.; Kwon, Y.-U. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 942.
 - Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Handbook of Green Chemistry and Technology*. Wiley, New York, **2002**.
 - Clark, P. A.; Wilcox, D. E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1326.
 - Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734.
 - Cotton, F. A.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Murillo, C. A.; Urbanos, F. A.; Villagrán, D.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12666.
 - [Cotton et al. 1999 a] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edn. Wiley, New York, **1999**
 - [Cotton et al. 1999 b] Cotton, F. A.; Dikarev, E. V.; Gu, J.; Herrero, S.; Modéc, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11758.
 - [Cotton, 1999 c] Cotton, F. A.; Dikarev, E. V.; Herrero, S.; Modéc, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4882.
 - Cui, H. B.; Wang, Z. M.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15074.
 - Cui, H. B.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Wang, Z. M.; Kobayashi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6508.
 - Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.

- Dechambenoit, P.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3249.
- Delgado-Martínez, P.; Gómez-García, C. J.; González-Prieto, R.; Jiménez-Aparicio, R.; Priego, J. L.; Torres, M. R. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3227.
- Delgado, P.; González-Prieto, R.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Torres, M. R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11866.
- De Munno, G.; Ventura, W.; Viau, G.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1458.
- [Desplanches et al. 2002 a] Desplanches, C.; Ruiz, E.; Álvarez, S. *Chem. Commun.* **2002**, 2614.
- [Desplanches et al. 2002 b] Desplanches, C.; Ruiz, E.; Rodríguez-Fortea, A.; Álvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197.
- Dikhtiarenko, A.; Khainakov, S. A.; de Pedro, I.; Blanco, J. A.; García, J. R.; Gimeno J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3933.
- Dojer, B.; Golobic, A.; Jaglicic, Z.; Kristl, M.; Drofenik, M. *Monatsh. Chem.* **2012**, *143*, 73.
- Dowty, E. ATOMS 5.1, **2000**.
- Duan, Z.; Zhang, Y.; Zhang, B.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6934.
- Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32.
- Eremenko, I. L.; Nefedov, S. E.; Sidorov, A. A.; Golubnichaya, M. A.; Danilov, P. V.; Ikorskii, V. N.; Shvedenkov, Y. G.; Novotortsev, V. M.; Moiseev, I. I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3764.
- Estes, W. E.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3226.
- Evans, O. R.; Wang, Z.; Xiang, R. G.; Foxman, B. M.; Lin, W. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2969.
- Falvello, L. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10045.
- Favre-Nicolin, V.; Cerny, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734.
- Fernández de Luis, R.; Mesa, J. L.; Urtiaga, M. K.; Larrea, E. S.; Rojo, T.; Arriortua, M. I. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2130.

- Ferraro, J. R.; Davis, K. C. *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 685.
- Feyerherm, R.; Loose, A.; Lawandy, M. A.; Li, J. *J. Appl. Phys. A* **2002**, 74, S778.
- Figgis, B. N.; Kucharski, E. S.; Vrtis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 176.
- Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, 329, 424.
- Gallego, A.; Hermosa, C.; Castillo, O.; Berlanga, I.; Gómez-García, C. J.; Mateo-Martí, E.; Martínez, J. I.; Flores, F.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Delgado, S.; Zamora, F. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2141.
- Galli, S.; Masciocchi, N.; Colombo, V.; Maspero, A.; Palmisano, G.; López-Garzón, F. J.; Domingo-García, M.; Fernández-Morales, I.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1664.
- Garge, P.; Chikate, R.; Padhye, S.; Savariault, J. M.; De Loth, P.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3315.
- Gavrilenko, K. S.; Cador, O.; Bernot, K.; Rosa, P.; Sessoli, R.; Golhen, S.; Pavlishchuk, V. V.; Ouahab, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2034.
- Gedrich, K.; Senkovska, I.; Klein, N.; Stoeck, U.; Henschel, A.; Lohe, M. R.; Baburin, I. A.; Mueller, U.; Kaskel, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8489.
- George, T. A.; Hammud, H. H.; Isber, S. *Polyhedron* **2006**, 25, 2721.
- Glauber, R. J. *J. Math. Phys.* **1963**, 4, 294.
- Goodson, P. A.; Glerup, J.; Hodgson, D. J.; Jensen, N. B.; Michelsen, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2783.
- Goodson, P. A.; Glerup, J.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K.; Rychlewska, U. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 359.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd edn. Academic Press, New York, **1982**.
- Halcrow, M. A.; Christou, G. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2421.
- Hazra, S.; Sarkar, B.; Naiya, S.; Drew, M. G. B.; Ghosh, A. *Polyhedron* **2012**, 46, 8.
- He, M. M.; Clugston, S. L.; Honek, J. F.; Matthews, B. W. *Biochemistry* **2000**, 39, 8719.

- Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Saguar, S.; Urbanos, F. A. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1885.
- Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Urbanos, F. A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 965.
- Herrero, S.; Usón, M. A. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 1065.
- Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593.
- Horwath, G.; Kawazoe, K. J. *J. Chem. Eng. Japan* **1983**, *16*, 470.
- Hu, Y. H.; Zhang, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E117.
- Hu, C.; Li, Q.; Englert, U. *CrystEngComm* **2003**, *5*, 519.
- Huang, L.; Han, L.; Zhu, D.; Chen, L.; Xu, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *21*, 80.
- Huang, Y.; Duan, X.; Wei, Q.; Lieber, C. M. *Science* **2001**, *291*, 630.
- Husebye, S.; Kato, M.; Maartmann-Moe, K.; Muto, Y.; Nakashima, M.; Tokii, T. *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 628.
- Ishikawa, R.; Katoh, K.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9123.
- Ising, E. Z. *Phys.* **1925**, *31*, 253.
- Jabri, E.; Carr, M. B.; Hausinger, R. P.; Karplus, P. A. *Science* **1995**, 268, 998.
- James, M. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 219.
- Ji, C.-C.; Li, J.; Li, Y.-Z.; Guo, Z.-J.; Zheng, H.-G. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3183.
- Kahn, O. *Molecular Magnetism*. Wiley, New York, **1993**.
- Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. 1st edn. Wiley, Weinheim, **2008**.
- [Karmakar et al. 2006 a] Karmakar, A.; Deka, K.; Sarma, R. J.; Baruah, J. B. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 836.
- [Karmakar et al. 2006 b] Karmakar, A.; Sarma, R. J.; Baruah, J. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4673.
- Karplus, P. A.; Pearson, M. A.; Hausinger, R. P. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 330.

-
- Kaye, S. S.; Choi, H. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16921.
 - Kirillova, N. I.; Struchkov, Y. T.; Porai-Koshits, M. A.; Pasynskii, A. A.; Antsyshkina, A. S.; Minacheva, L. K.; Sadikov, G. G.; Idrisov, T. C.; Kalinnikov, V. T. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 115.
 - Klein, C. L.; Majeste, R. J.; Trefonas, L. M.; O'Connor, C. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1891.
 - Konar, S.; Zangrando, E.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 264.
 - Kounavi, K. A.; Manos, M. J.; Tasiopoulos, A. J.; Perlepes, S. P.; Nastopoulos, V. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, doi:10.1155/2010/178034.
 - Kumagai, H.; Akita-Tanaka, M.; Inoue, K.; Takahashi, K.; Kobayashi, H.; Vilminot, S.; Kurmoo, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5949.
 - Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.
 - Kurmoo M.; Kumagai, H.; Akita-Tanaka, M.; Inoue, K.; Takagi, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1627.
 - Kurmoo, M.; Kumagai, H.; Green, M. A.; Lovett, B. W.; Blundell, S. J.; Ardavan, A.; Singleton, J. J. *Solid State Chem.* **2001**, *159*, 343.
 - Lai, C. S.; Liu, S.; Tiekink, E. R. T. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 221.
 - Lai, C. S.; Tiekink, E. R. T. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 593.
 - Lawandy, M. A.; Huang, X.; Wang, R.-J.; Li, J.; Lu, J. Y.; Yuen, T.; Lin, C. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5410.
 - Larionova, J.; Mombelli, B.; Sanchiz, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 679.
 - Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
 - Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
 - Lee, S. W.; Kim, H. J.; Lee, Y. K.; Park, K.; Son, J.-H.; Kwon, Y.-U. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 151.
 - Lee, D.; Hung, P.-L.; Spingler, B.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 521.
 - Leong, W. L.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688.

- Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477.
- Li, Z.-G.; Xu, J.-W.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H. *Acta Cryst.* **2006**, C62, m205.
- Lippard, S. J. *Science* **1995**, 268, 996.
- Liu, C.-S.; Wang, J.-J.; Yan, L.-F.; Chang, Z.; Bu, X.-H.; Sañudo, E. C.; Ribas, J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6299.
- Long, J. R; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1201 (Metal-Organic Frameworks issue).
- Loupy, A. *Microwaves in Organic Synthesis*, 1st Edn. Wiley, Weinheim, **2002**.
- Lu, T.-B.; Luck, R. L. *Acta Cryst.* **2002**, C58, m152.
- Ma, Y.; Cheng, A.-L.; Gao, E.-Q. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3521.
- Ma, T.-H.; Yu, J.-H.; Ye, L.; Xu, J.-Q.; Wang, T.-G.; Lü, C.-H. *J. Mol. Struct.* **2003**, 654, 47.
- Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, **1973**.
- Maji, T. K.; Kaneko, W.; Ohba, M.; Kitagawa, S. *Chem. Commun.* **2005**, 4613.
- Makal, T. A.; Yakovenko, A. A.; Zhou, H.-C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1682.
- Maniam, P.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5085.
- Maroney, M. J.; Davidson, G.; Allan, C. B.; Figlar, J. *The Structure and Function of Nickel Sites in Metalloproteins* en: Clarke, M. J. (Ed.). *Less Common Metals in Proteins and Nucleic Acid Probes, Struct. Bonding*. Springer, Massachusetts, **1998**, 92.
- Mas-Ballesté, R.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *Nanoscale*, **2011**, 3, 20.
- Masciocchi, N.; Cairati, P.; Carlucci, L.; Mezza, G.; Ciani, G.; Sironi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2739.
- Mathew, C. D.; Nagasawa, T.; Kobayashi, M.; Yamada, H. *Appl. Environ. Microbiol.* **1988**, 54, 1030.
- Mercury version 3.1. Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, **2013**.

- Mermin, N. D.; Wagner, H. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 1133.
- Mitsumi, M.; Yoshida, Y.; Kohyama, A.; Kitagawa, Y.; Ozawa, Y.; Kobayashi, M.; Toriumi, M.; Tadokoro, M.; Ikeda, N.; Okumura, M.; Kurmoo, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6680.
- Miyasaka, H.; Julve, M.; Yamashita, M.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3420.
- Mobley, H. L. T.; Island, M. D.; Hausinger, R. P. *Microbiol. Rev.* **1995**, *59*, 451.
- Morooka, M.; Ohba, S. *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1888.
- [Mouesca et al. 1995 a] Mouesca, J. M.; Noodleman, L.; Case, D. A.; Lamotte, B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4347.
- [Mouesca et al. 1995 b] Mouesca, J. M.; Noodleman, L.; Case, D. A. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp.* **1995**, *22*, 95.
- Muhonen, H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4692.
- Murray, K. S. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1081.
- Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- Musgrave, T. R.; Mattson, C. E. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1433.
- Mydosh, J. A. *Spin glasses. An Experimental Introduction*. Taylor & Francis, London, **1993**.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry*, 6th edn. Wiley, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- Nanda, K. K.; Addison, A. W.; Paterson, N.; Sinn, E.; Thompson, L. K.; Sakaguchi, U. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1028.
- Nepveu, F.; Gehring, S.; Walz, L. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 300.
- Nieuwpoort, G.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 531.
- Niu, Y.; Hou, H.; Zhu, Y. *Private Communication* **2005**, CCDC197095.
- Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- Noodleman, L.; Norman, J. G.; Osborne, J. H.; Aizman, A.; Case, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3418.

- Noodleman, L.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2316.
- Noodleman, L. *Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- Novotortsev, V. M.; Rakitin, Y. V.; Nefedov, S. E.; Eremenko, I. L. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 438.
- O'Connor, C. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- Okazawa, A.; Ishida, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *480*, 198.
- O'Keeffe, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215.
- Panina, N. S.; Eremin, A. V.; Gerasimova, L. S.; Nikiforov, A. A.; Belyaev, A. N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 1476.
- Pearson, M. A.; Michel, L. O.; Hausinger, R. P.; Karplus, P. A. *Biochemistry* **1997**, *36*, 8164.
- Pickardt, J.; Staub, B. *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1997**, *52*, 1456.
- Plass, W.; Pohlmann, A.; Rautengarten, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4207.
- Pluchery, O.; Climent, V.; Rodes, A.; Tadjeddine, A. *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 4319.
- Prushan, M. J.; Tomezsko, D. M.; Lofland, S.; Zeller, M.; Hunter, A. D. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2245.
- Qi, Y.; Luo, F.; Batten, S. R.; Che, Y.-X.; Zheng, J.-M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2806.
- Ray, M. S.; Ghosh, A.; Bhattacharya, R.; Mukhopadhyay, G.; Drew, M. G. B.; Ribas, J. *Dalton Trans.* **2004**, 252.
- Rege, S. U.; Yang, R. T. *AIChE J.* **2000**, *46*, 734.
- Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- Rietveld, H. M. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151.
- Robertson, N.; Yee, G. T. *Molecular Magnetic Materials* en: Bruce, D. W.; O'Hare, D.; Walton, R. I. (Eds.). *Molecular Materials*. Wiley, Chichester, **2010**, 143.
- Rodríguez-Carvajal, J. *J. Phys. B* **1993**, *192*, 55.

- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids, Principles, methodology and application*. Academic Press, Marseille, **1999**, 171.
- Rudzka, K.; Arif, A. M.; Berreau, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17018.
- Saito, A.; Foley, H. C. *AIChE J.* **1991**, *37*, 429.
- Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030.
- Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- Sieron, L.; Bukowska-Strzyzewskaa, M.; Korabik, M.; Mrozinsk, J. *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2473.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- Spek, A. L. PLATON; *A multipurpose crystallographic tool*. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2001**.
- Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- Sun, W.-W.; Yue, Q.; Cheng, A.-L.; Gao, E.-Q. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1384.
- Sun, W.-W.; Cheng, A.-L.; Jia, Q.-X.; Gao, E.-Q. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5471.
- Tang, J.; Sánchez-Costa, J.; Golobi, A.; Kozlevcar, B.; Robertazzi, A.; Vargiu, A. V.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5473.
- Tangoulis, V.; Lalia-Kantouri, M.; Gdaniec, M.; Papadopoulos, Ch.; Miletic, V.; Czapik, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6559.
- Thornalley, P. J. *Biochem. J.* **1990**, *269*, 1.
- Tierney, J. P.; Lidström, P. (Eds). *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, **2005**.
- Titis, J.; Boca, R.; Dlhán, L.; Durcekova, T.; Fuess, H.; Ivanikova, R.; Mrazova, V.; Papankova, B.; Svoboda, I. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1523.
- Tong, M.-L.; Kitagawa, S.; Chang, H.-C.; Ohba, M. *Chem. Commun.* **2004**, 418.

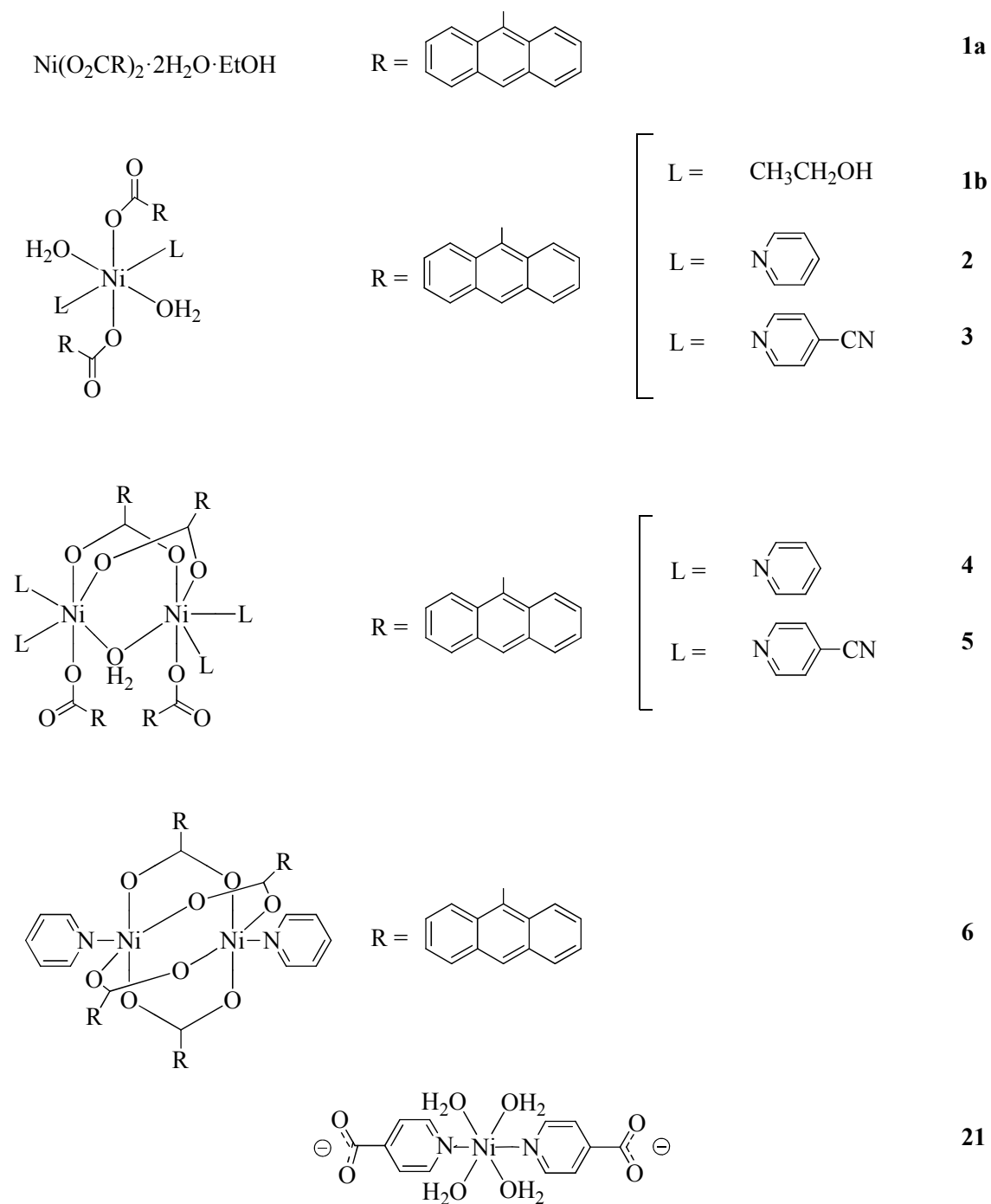
- Turpeinen, U. *Finn. Chem. Lett.* **1977**, 123.
- Umeyama, D.; Horike, S.; Inukai, M.; Itakura, T.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12780.
- Urbanos, F. A. Programa Masas v 3.1, UCM, **2002**.
- Viertelhaus, M.; Adler, P.; Clérac, R.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 692.
- Volkmer, D.; Hommerich, B.; Griesar, K.; Haase, W.; Krebs, B. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3792.
- Wang, X.-L.; Zhang, J.-X.; Hou, L.-L.; Zhang, J.-W.; Liu, G.-C.; Lin, H.-Y. *J. Chem Crystal.* **2011**, 41, 1579.
- Wang, Z. M.; Hu, K.; Gao, S.; Kobayashi, H. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1526.
- Wang, X.-Y.; Wang, Z. M.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2008**, 281.
- [Wang et al. 2007 a] Wang, Z. M.; Zhang, B.; Zhang, Y.; Kurmoo, M.; Liu, T.; Gao, S.; Kobayashi, H. *Polyhedron*, **2007**, 26, 2207.
- [Wang et al. 2007 b] Wang, Z. M.; Zhang, Y.; Liu, T.; Kurmoo, M.; Gao, S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1523.
- Wang, Z. M.; Zhang, B.; Kurmoo, M.; Green, M. A.; Fujiwara, H.; Otsuka, T.; Kobayashi, H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1230.
- Wang, Z. M.; Zhang, B.; Fujiwara, H.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Chem. Commun.* **2004**, 416.
- Wang, S.; Hu, H.-L.; Weng, S. *Acta Cryst.* **2002**, E58, m242.
- Wei, Q.; Nieuwenhuyzen, M.; Meunier, F.; Hardacre, C.; James, S. L. *Dalton Trans.* **2004**, 1807.
- Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill Book Co., New York, **1972**.
- Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. P. *Comprehensive Coordination Chemistry*. 1st edn. (Eds). Sacconi, L.; Mani, F. Pergamon, Oxford, **1987**, 5.
- Yaghi, O. M.; Davis, C. E.; Li, G.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2861.

- Ye, B.-H.; Williams, I. D.; Li, X.-Y. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 92, 128.
- Zhang, B.; Wang, Z. M.; Kurmoo, M.; Gao, S.; Inoue, K.; Kobayashi, H. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 577.
- Zhang, L. *Acta Cryst.* **2007**, E63, m2950.
- Zhang L.; Yu J. *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1759.
- Zheng, S.-L.; Tong, M.-L.; Yu, X.-L.; Chen, X.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 586.
- Zhou, H.-C.; Long, J. R; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673 (Metal-Organic Frameworks issue).
- Zhu, L.; Agarwal, A.; Lai, J.; Al-Kaysi, R. O.; Tham, F. S.; Ghaddar, T.; Mueller, L.; Bardeen, C. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 6258.
- Zhu, L.; Chen, X.; Zhao, Q.; Li, Z.; Zhang, X.; Sun, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1441.
- Zhu, H.-G.; Hu, H.-M.; Yu, Z.; Cai, H.; You, X.-Z. *Private Communication* **2004**, CCDC118506.
- Zouev, I.; Cao, D.-K.; Sreevidya, T. V.; Telzhensky, M.; Botoshansky, M.; Kaftory, M. *CrystEngComm* **2011**, 13, 4376.

7. ANEXOS

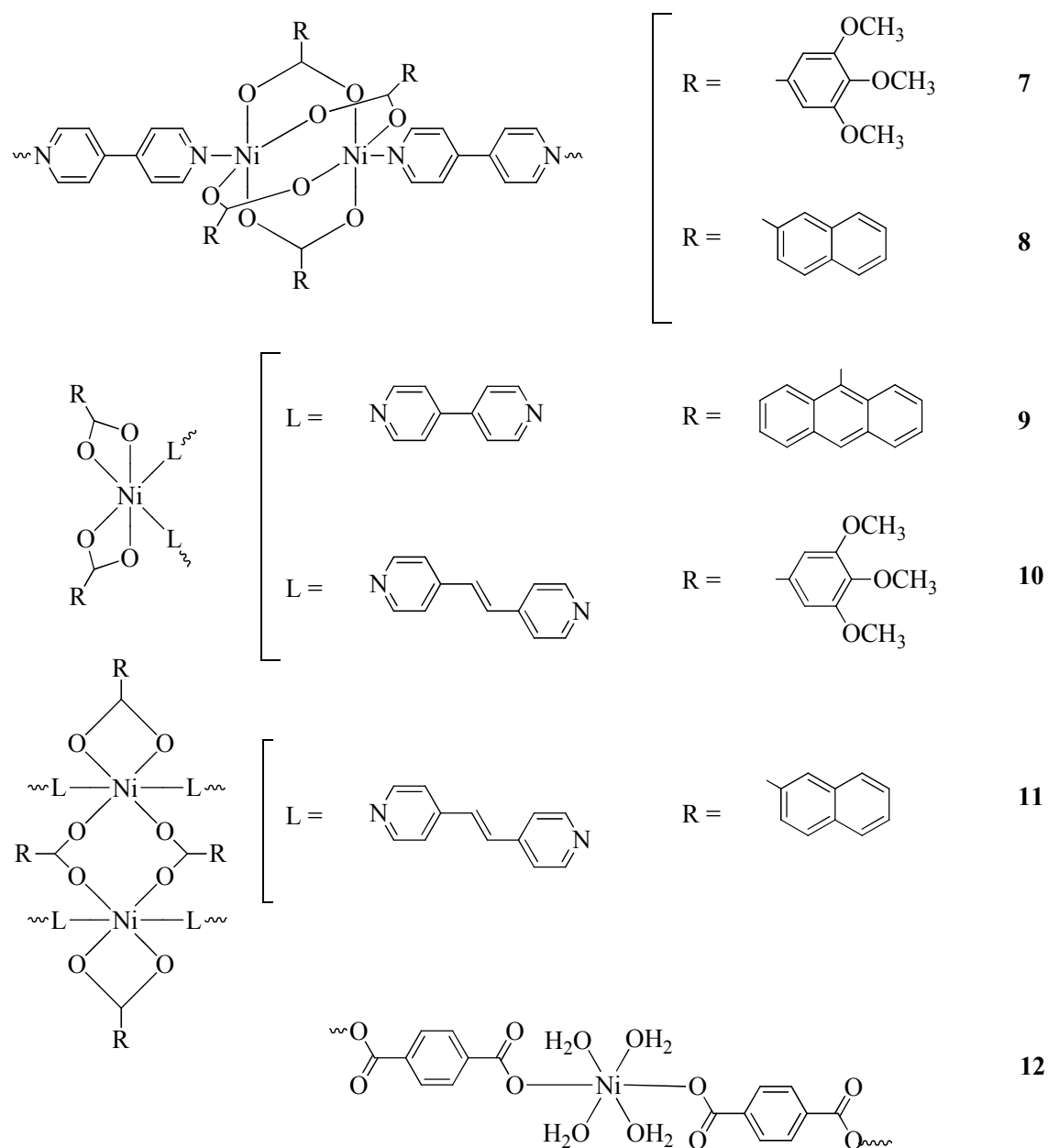
A. ÍNDICE DE COMPUESTOS

Compuestos moleculares (1–6 y 21)



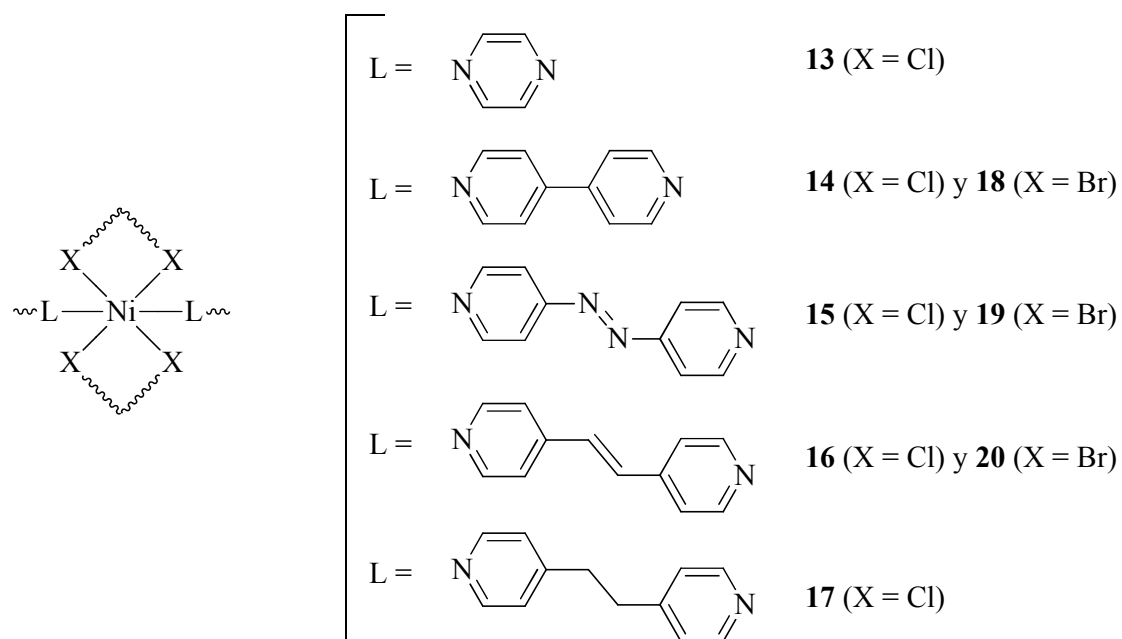
Esquema 7.1. Complejos moleculares 1–6 y 21.

Polímeros monodimensionales (7–12)



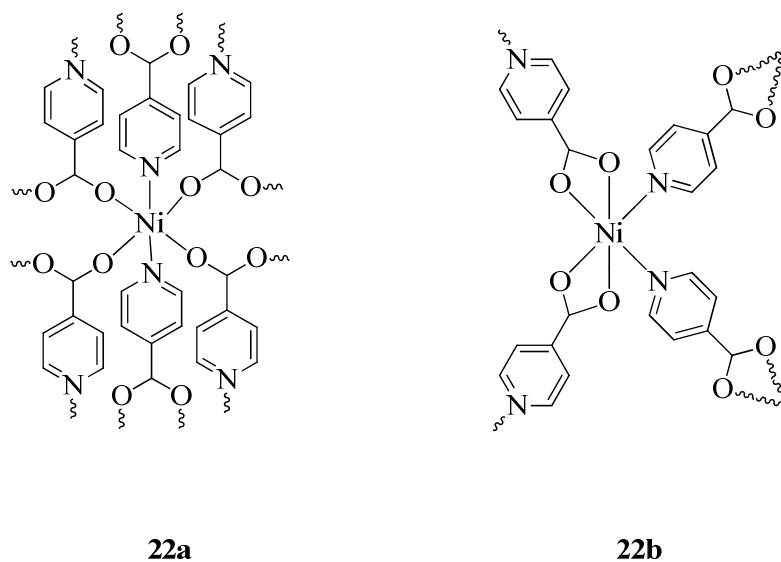
Esquema 7.2. Polímeros monodimensionales 7–12.

Polímeros bidimensionales (13–20)

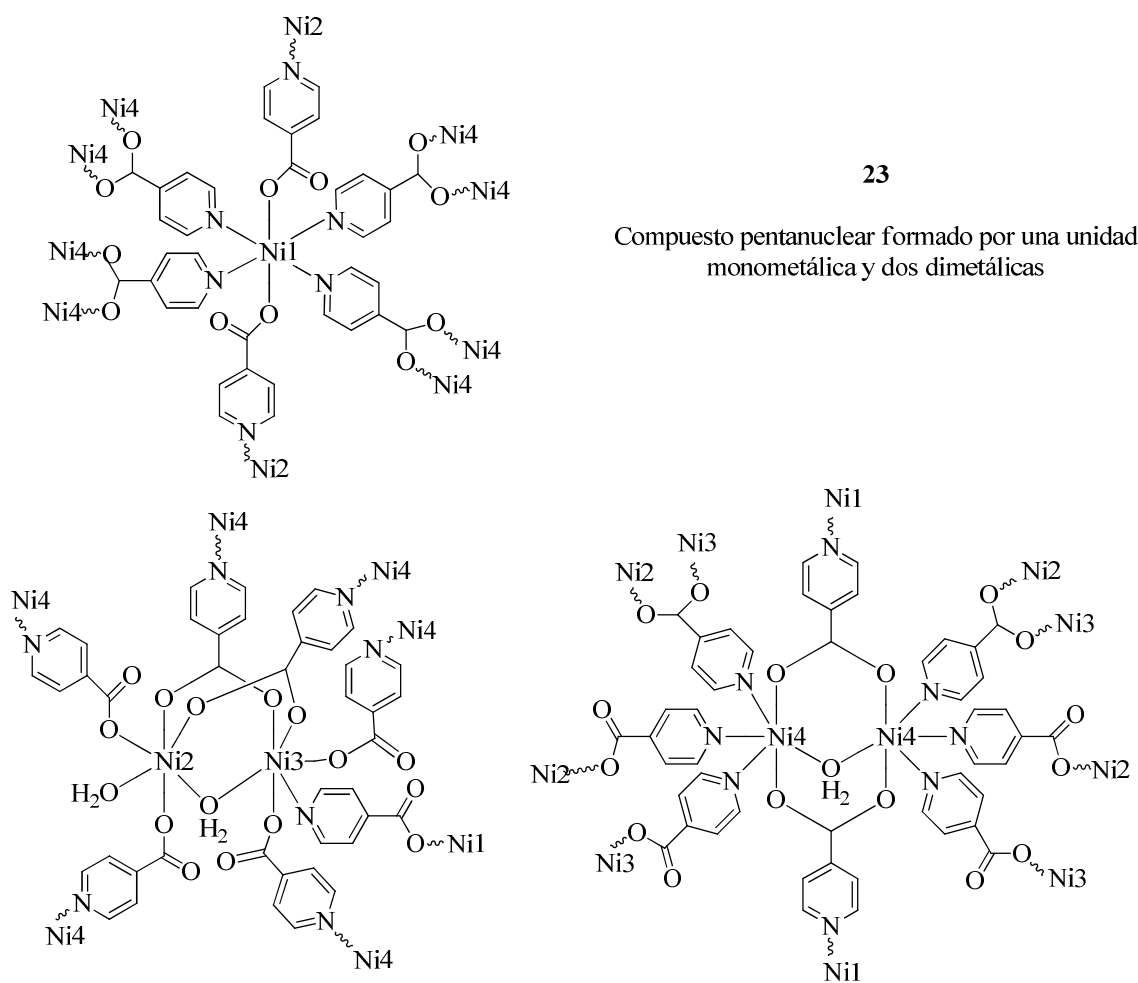


Esquema 7.3. Polímeros bidimensionales 13–20.

Polímeros tridimensionales (22–31)



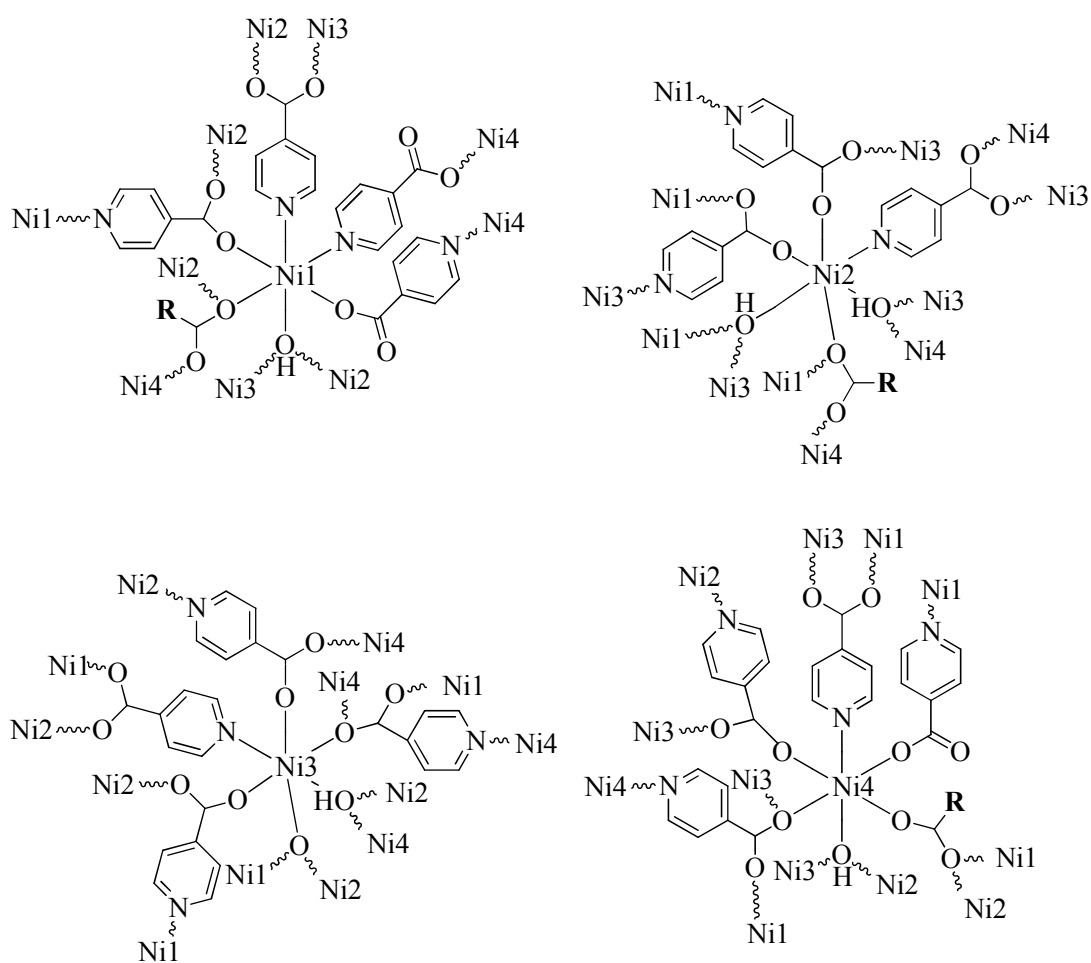
Esquema 7.4. Polímeros tridimensionales 22a y 22b.



Esquema 7.5. Polímero tridimensional **23**.

24-28

Compuestos tetranucleares formados por cuatro átomos de níquel distintos



Esquema 7.6. Polímeros tridimensionales **24–28**.

B. ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.1

$$\chi = \frac{N \sum_n \left[\frac{(E_n^{(1)})^2}{KT} - 2E_n^{(2)} \right] e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{KT} \right)}}{\sum_n e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{KT} \right)}}$$

Ecuación 1.2

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots$$

Ecuación 1.3

$$\chi_{\square} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{e^{-D/kT}}{1+2e^{-D/kT}} \right); \quad \chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\beta^2}{D} \left(\frac{1-e^{-D/kT}}{1+2e^{-D/kT}} \right)$$

Ecuación 1.4

$$\chi_M = \frac{\chi_{\square} + 2\chi_{\perp}}{3}$$

Ecuación 1.5

$$\mu_{ef.} = g\sqrt{S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1)}$$

Ecuación 1.6

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{1+5e^{4J/kT}}{3+5e^{4J/kT} + e^{-2J/kT}} \right)$$

Ecuación 1.7

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{24e^{(4J-2D)/kT} + 6e^{(4J+D)/kT} + 6e^{-(2J+\frac{1}{3}D)/kT}}{2e^{(4J-2D)/kT} + 2e^{(4J+D)/kT} + e^{(4J+2D)/kT} + 2e^{-(2J+\frac{1}{3}D)/kT} + e^{-(2J-\frac{2}{3}D)/kT} + 1} \right]$$

Ecuación 1.8

$$\chi_M = \frac{\chi}{1 - \chi \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2} \right)}$$

Ecuación 1.9

$$\phi = \frac{\Delta T_p}{[T_p (\log f)]}$$

Ecuación 1.10

$$\frac{p/p^o}{V(1-p/p^o)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} (p/p^o)$$

Ecuación 1.11

$$S = 10^{-20} \frac{\chi_M}{M} N A_m$$

Ecuación 1.12

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m K} + \frac{1}{V_m} p$$

Ecuación 4.A.1

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[\frac{3e^{J/kT} + 5e^{3J/kT}}{1 + 3e^{J/kT} + 5e^{J/kT}} \right] + TIP$$

$$\chi' = (1-P)\chi_M + P \frac{N\beta^2 g^2}{4KT}$$

$$\chi_M = \frac{\chi}{1 - \chi \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2} \right)}$$

Ecuación 4.B.1

$$-2J = E_{AE} - E_{BS}$$

Ecuación 4.C.1

$$zJ = \frac{3k\theta}{S(S+1)}$$

Ecuación 4.E.1

$$\chi_M = 2 \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{1 + 5e^{4J/kT}}{3 + 5e^{4J/kT} + e^{-2J/kT}} \right) + \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{(2kT/D) - (2kT/D)e^{-D/kT} + e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} \right]$$

C. DATOS CRISTALOGRAFICOS Y DE REFINAMIENTO

Tabla 7.1. Datos cristalográficos y de refinamiento de **1b**.

Fórmula empírica	C ₉₄ H ₇₄ NiO ₁₆
Peso fórmula	1518.21
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7.8796(5)
<i>b</i> (Å)	26.532(2)
<i>c</i> (Å)	17.890(1)
β (°)	98.667(1)
Volumen (Å ³)	3697.5(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.360
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.336
<i>F</i> (000)	1580
Rango de índices	-9, -31, -20 a 9, 31, 20
Reflexiones recogidas	28206
Reflexiones independientes	6461 [<i>R</i> (int) = 0.0722]
Compleitud	0.993
Nº de datos/restricciones/parámetros	6461 / 0 / 502
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	0.993
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0455
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.1194

Tabla 7.2. Datos cristalográficos y de refinamiento de **2**.

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₄₄ N ₂ NiO ₈
Peso fórmula	787.52
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.2501(8)
<i>b</i> (Å)	15.522(1)
<i>c</i> (Å)	31.598(3)
β (°)	93.455(2)
Volumen (Å ³)	4039.0(7)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.295
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.535
<i>F</i> (000)	1656
Rango de índices	-10, -19, -40 a 10, 17, 30
Reflexiones recogidas	35411
Reflexiones independientes	8819 [<i>R</i> (int) = 0.0735]
Compleitud	0.999
Nº de datos/restricciones/parámetros	8819 / 4 / 512
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.042
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0528
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.1677

Tabla 7.3. Datos cristalográficos y de refinamiento de **3**.

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₃₈ N ₄ NiO ₈
Peso fórmula	809.46
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7.841(1)
<i>b</i> (Å)	17.384(2)
<i>c</i> (Å)	28.530(4)
β (°)	90.321(2)
Volumen (Å ³)	3888.7(9)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.376
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.559
<i>F</i> (000)	1672
Rango de índices	-7, -20, -33 a 9, 20, 33
Reflexiones recogidas	29007
Reflexiones independientes	6869 [<i>R</i> (int) = 0.1589]
Compleitud	1.001
Nº de datos/restricciones/parámetros	6869 / 2 / 516
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.000
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0674
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.1927

Tabla 7.4. Datos cristalográficos y de refinamiento de **4**.

Fórmula empírica	C ₈₀ H ₆₀ N ₄ Ni ₂ O ₁₀
Peso fórmula	1354.81
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	16.910(3)
<i>b</i> (Å)	19.838(5)
<i>c</i> (Å)	22.694(5)
α (°)	112.072(4)
β (°)	98.823(5)
γ (°)	97.444(5)
Volumen (Å ³)	6825(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.307
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.614
<i>F</i> (000)	2784
Rango de índices	-20, -23, -27 a 18, 23, 27
Reflexiones recogidas	53996
Reflexiones independientes	24280 [<i>R</i> (int) = 0.2252]
Compleitud	0.970
Nº de datos/restricciones/parámetros	24280 / 0 / 1730
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	0.902
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.1118
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.3626

Tabla 7.5. Datos cristalográficos y de refinamiento de 6.

Fórmula empírica	C ₇₀ H ₄₆ N ₂ Ni ₂ O ₈
Peso fórmula	1160.51
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	22.850(8)
<i>b</i> (Å)	22.51(1)
<i>c</i> (Å)	10.561(6)
β (°)	84.51(3)
Volumen (Å ³)	5407(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.426
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.760
<i>F</i> (000)	2400
Rango de índices	-29, -28, -13 a 25, 20, 13
Reflexiones recogidas	47721
Reflexiones independientes	11819 [<i>R</i> (int) = 0.1117]
Compleitud	1.000
Nº de datos/restricciones/parámetros	11819 / 0 / 739
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	0.994
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0542
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.1595

Tabla 7.6. Datos cristalográficos y de refinamiento de 7.

Fórmula empírica	C ₂₅ H ₂₆ NNiO ₁₀
Peso fórmula	559.18
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> (Å)	18.488(3)
<i>b</i> (Å)	13.768(2)
<i>c</i> (Å)	13.461(2)
β (°)	130.787(2)
Volumen (Å ³)	2594.4(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.432
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.805
<i>F</i> (000)	1164
Rango de índices	-20, -16, -15 a 21, 16, 15
Reflexiones recogidas	10070
Reflexiones independientes	2390 [<i>R</i> (int) = 0.1031]
Compleitud	0.999
Nº de datos/restricciones/parámetros	2390 / 0 / 184
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	0.973
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0487
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.1008

Tabla 7.7. Datos cristalográficos y de refinamiento de **8**.

Fórmula empírica	C ₂₇ H ₁₈ NNiO ₄
Peso fórmula	479.13
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.6195(1)
<i>b</i> (Å)	11.135(1)
<i>c</i> (Å)	11.149(1)
α (°)	104.13(2)
β (°)	108.246(2)
γ (°)	106.685(2)
Volumen (Å ³)	1115.6(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.426
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.904
<i>F</i> (000)	494
Rango de índices	-11, -13, -13 a 12, 13, 12
Reflexiones recogidas	8564
Reflexiones independientes	3817 [<i>R</i> (int) = 0.0730]
Compleitud	0.973
Nº de datos/restricciones/parámetros	3817/ 0 / 298
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	0.873
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0486
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.0736

Tabla 7.8. Datos cristalográficos y de refinamiento de **9**.

Fórmula empírica	C ₄₀ H ₂₆ N ₂ NiO ₄
Peso fórmula	657.34
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	22.704(1)
<i>b</i> (Å)	8.3514(3)
<i>c</i> (Å)	17.1539(9)
Volumen (Å ³)	3252.5(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.342
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.641
<i>F</i> (000)	1360
Rango de índices	-22, -10, -20 a 27, 8, 12
Reflexiones recogidas	9378
Reflexiones independientes	2973 [<i>R</i> (int) = 0.0433]
Compleitud	0.999
Nº de datos/restricciones/parámetros	2973/ 0 / 202
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.000
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0703
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.2057

Tabla 7.9. Datos cristalográficos y de refinamiento de **10**.

Fórmula empírica	C ₆₄ H ₆₄ N ₄ Ni ₂ O ₂₁
Peso fórmula	1342.57
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	11.5776(8)
<i>b</i> (Å)	16.015(1)
<i>c</i> (Å)	18.741(1)
α (°)	90.040(1)
β (°)	90.019(2)
γ (°)	90.011(2)
Volumen (Å ³)	3474.9(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.283
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.615
<i>F</i> (000)	1400
Rango de índices	-13, -19, -22 a 19, 19, 18
Reflexiones recogidas	26173
Reflexiones independientes	12341 [<i>R</i> (int) = 0.0620]
Compleitud	0.970
Nº de datos/restricciones/parámetros	12341 / 0 / 835
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.047
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0839
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.3113

Tabla 7.10. Datos cristalográficos y de refinamiento de **11**.

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ NiO ₄
Peso fórmula	583.24
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	21.397(2)
<i>b</i> (Å)	16.782(2)
<i>c</i> (Å)	17.359(2)
β (°)	118.201(2)
Volumen (Å ³)	5493.1(9)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.411
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.749
<i>F</i> (000)	2416
Rango de índices	-25, -20, -20 a 23, 20, 20
Reflexiones recogidas	21512
Reflexiones independientes	4971 [<i>R</i> (int) = 0.1014]
Compleitud	0.987
Nº de datos/restricciones/parámetros	4971 / 0 / 370
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	0.840
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0435
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.0883

Tabla 7.11. Datos cristalográficos y de refinamiento de **12**.

Fórmula empírica	C ₈ H ₁₂ NiO ₈
Peso fórmula	294.85
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> (Å)	11.3750(9)
<i>b</i> (Å)	13.531(1)
<i>c</i> (Å)	8.6260(7)
β (°)	121.076(1)
Volumen (Å ³)	1137.1(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.699
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.733
<i>F</i> (000)	592
Rango de índices	-13, -12, -8 a 13, 16, 10
Reflexiones recogidas	4330
Reflexiones independientes	1052 [<i>R</i> (int) = 0.0208]
Compleitud	1.000
Nº de datos/restricciones/parámetros	1052 / 0 / 85
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.000
<i>R</i> _{<i>I</i>} (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0227
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.0603

Tabla 7.12. Datos cristalográficos y de refinamiento de **13**.

Fórmula empírica	C ₄ H ₄ Cl ₂ N ₂ Ni
Peso fórmula	209.680
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Cmmm</i>
<i>a</i> (Å)	12.0491(1)
<i>b</i> (Å)	7.00406(9)
<i>c</i> (Å)	3.51307(5)
Volumen (Å ³)	296.477(7)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	2.349
Método refinamiento	Rietveld
<i>R</i> _p	9.94
<i>R</i> _{wp}	12.9
σ^2	2.05
<i>R</i> _b	4.81
<i>R</i> _f	5.09

Tabla 7.13. Datos cristalográficos y de refinamiento de **14**.

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ Ni
Peso fórmula	285.783
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pban</i>
<i>a</i> (Å)	11.94192(9)
<i>b</i> (Å)	11.31702(7)
<i>c</i> (Å)	3.58496(2)
Volumen (Å ³)	484.497(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1.959
Método refinamiento	Rietveld
<i>R</i> _p	9.58
<i>R</i> _{wp}	12.7
σ^2	2.31
<i>R</i> _b	5.82
<i>R</i> _f	3.71

Tabla 7.14. Datos cristalográficos y de refinamiento de **16**.

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ Ni
Peso fórmula	311.821
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnnm</i>
<i>a</i> (Å)	11.784(2)
<i>b</i> (Å)	13.5687(2)
<i>c</i> (Å)	3.61331(5)
Volumen (Å ³)	577.74(1)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1.792
Método refinamiento	Rietveld
<i>R</i> _p	8.22
<i>R</i> _{wp}	11.3
σ^2	3.17
<i>R</i> _b	4.70
<i>R</i> _f	5.30

Tabla 7.15. Datos cristalográficos y de refinamiento de **17**.

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ Ni
Peso fórmula	313.836
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
<i>a</i> (Å)	11.71243(17)
<i>b</i> (Å)	13.58998(15)
<i>c</i> (Å)	3.67828(9)
β (°)	97.629(4)
Volumen (Å ³)	580.296(17)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1.796
Método refinamiento	Rietveld
<i>R</i> _p	9.29
<i>R</i> _{wp}	12.9
σ^2	4.06
<i>R</i> _b	5.89
<i>R</i> _f	3.39

Tabla 7.16. Datos cristalográficos y de refinamiento de **22b**.

Fórmula empírica	NiC ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄
Peso fórmula	302.89
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pmm</i> 2
<i>a</i> (Å)	12.497(1)
<i>b</i> (Å)	6.3559(7)
<i>c</i> (Å)	10.378(1)
Volumen (Å ³)	824.3(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.220
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.185
<i>F</i> (000)	308
Rango de índices	-16, -8, -10 a 13, 8, 14
Reflexiones recogidas	7362
Reflexiones independientes	1702 [<i>R</i> (int) = 0.0753]
Compleitud	0.946
Nº de datos/restricciones/parámetros	1702/1/87
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.040
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0718
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.2234

Tabla 7.17. Datos cristalográficos y de refinamiento de **23**.

Fórmula empírica	Ni ₉ C ₁₀₈ H ₇₂ N ₁₈ O ₄₄
Peso fórmula	2854.05
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/m
<i>a</i> (Å)	30.933(3)
<i>b</i> (Å)	24.944(3)
<i>c</i> (Å)	12.854(2)
β (°)	112.725(2)
Volumen (Å ³)	9148.0(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.036
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	0.966
<i>F</i> (000)	2900
Rango de índices	-30, -21, -13 a 32, 26, 13
Reflexiones recogidas	26868
Reflexiones independientes	5754 [<i>R</i> (int) = 0.0798]
Compleitud	0.999
Nº de datos/restricciones/parámetros	5754/0/490
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.084
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0990
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.3278

Tabla 7.18. Datos cristalográficos y de refinamiento de **24**.

Fórmula empírica	C ₃₇ H ₂₇ N ₅ Ni ₄ O ₁₄
Peso fórmula	1000.46
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	13.1181(8)
<i>b</i> (Å)	18.339(1)
<i>c</i> (Å)	21.561(1)
β (°)	101.558(1)
Volumen (Å ³)	5082.1(5)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.305
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.517
<i>F</i> (000)	2024
Rango de índices	-17, -24, -29 a 17, 18, 29
Reflexiones recogidas	48121
Reflexiones independientes	12606 [<i>R</i> (int) = 0.0699]
Compleitud	0.924
Nº de datos/restricciones/parámetros	12606/12/529
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.014
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0628
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.2200

Tabla 7.19. Datos cristalográficos y de refinamiento de **25**.

Fórmula empírica	C ₃₈ H ₂₉ N ₅ Ni ₄ O ₁₅
Peso fórmula	1028.49
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	13.029(1)
b (Å)	18.553(1)
c (Å)	22.002(2)
β (°)	102.837(2)
Volumen (Å ³)	5185.7(7)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.317
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.490
$F(000)$	2088
Rango de índices	-15, -21, -22 a 15, 22, 26
Reflexiones recogidas	39678
Reflexiones independientes	9211 [$R(\text{int}) = 0.1386$]
Compleitud	0.996
Nº de datos/restricciones/parámetros	9211/0/562
Bondad del ajuste en F^2	1.012
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0825
wR_2 (todos los datos)	0.3002

Tabla 7.20. Datos cristalográficos y de refinamiento de **26**.

Fórmula empírica	C ₃₉ H ₃₁ N ₅ Ni ₄ O ₁₆
Peso fórmula	1058.51
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	13.2430(6)
b (Å)	18.2511(8)
c (Å)	21.897(1)
β (°)	104.174(1)
Volumen (Å ³)	5131.4
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.370
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.509
$F(000)$	2152
Rango de índices	-15, -21, -25 a 15, 17, 26
Reflexiones recogidas	40059
Reflexiones independientes	9389 [$R(\text{int}) = 0.0455$]
Compleitud	1.000
Nº de datos/restricciones/parámetros	9389/12/579
Bondad del ajuste en F^2	1.078
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0534
wR_2 (todos los datos)	0.2025

Tabla 7.21. Datos cristalográficos y de refinamiento de **27**.

Fórmula empírica	C ₃₉ H ₃₁ N ₅ Ni ₄ O ₁₆ · 0.5H ₂ O·0.5thf
Peso fórmula	1101.56
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	13.131(1)
b (Å)	18.385(1)
c (Å)	21.734(2)
β (°)	101.981(2)
Volumen (Å ³)	5132.5(7)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.426
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.514
$F(000)$	2244
Rango de índices	-15, -22, -26 a 15, 15, 26
Reflexiones recogidas	37795
Reflexiones independientes	9397 [$R(\text{int}) = 0.0834$]
Compleitud	1.000
Nº de datos/restricciones/parámetros	9397/1/617
Bondad del ajuste en F^2	1.052
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0690
wR_2 (todos los datos)	0.2221

Tabla 7.22. Datos cristalográficos y de refinamiento de **28**.

Fórmula empírica	C ₄₀ H ₃₃ N ₅ Ni ₄ O ₁₇
Peso fórmula	1088.54
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	13.053(1)
b (Å)	18.557(1)
c (Å)	22.114(2)
β (°)	103.263(1)
Volumen (Å ³)	5213.8(7)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g·cm ⁻³)	1.387
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	1.489
$F(000)$	2216
Rango de índices	-15, -22, -26 a 15, 19, 23
Reflexiones recogidas	38341
Reflexiones independientes	9553 [$R(\text{int}) = 0.1076$]
Compleitud	1.000
Nº de datos/restricciones/parámetros	9553/0/586
Bondad del ajuste en F^2	1.016
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0882
wR_2 (todos los datos)	0.3063